

**REVENDEICATIONS MODIFIEES (en réponse à l'Opinion Ecrite)**

5

1. Procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, dans lesquels les fonctions isocyanates sont portées par des atomes de carbone  $sp^3$ , caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C et d'au plus 200°C pendant une durée d'au plus 24 heures.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ à une température d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C et d'au plus 170°C.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

20

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de chauffage est d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 30 minutes, et d'au plus 24 heures, de préférence d'au plus 5 heures.

25

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à la fin de la réaction de dimérisation, le monomère de départ est éliminé, notamment par distillation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la préparation en continu d'une composition comportant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, caractérisé en ce qu'à l'issue de la réaction de dimérisation, on soutire les monomères n'ayant pas réagi et on les recycle vers l'étape de dimérisation.

30

7. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ dans lesquels les



fonctions isocyanates sont portées par des atomes de carbone  $sp^3$ , et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

5 i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins  $80^{\circ}C$ , de préférence d'au moins  $120^{\circ}C$ , et d'au plus  $200^{\circ}C$ , avantageusement d'au plus  $170^{\circ}C$ , pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

10 ii) on fait réagir le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

15 iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

8. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, à partir d'isocyanates monomères de départ dans lesquels les fonctions isocyanates sont portées par des atomes de carbone  $sp^3$ , et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

25 i) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation ;

30 ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des isocyanates monomères n'ayant pas réagi, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins  $80^{\circ}C$ , de préférence d'au moins  $120^{\circ}C$ , et d'au plus  $200^{\circ}C$ , avantageusement d'au plus  $170^{\circ}C$ , pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;





iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

5 9. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate, à partir d'isocyanates monomères dans lesquels les fonctions isocyanates sont portées par des atomes de carbone  $sp^3$ , et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

10 i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins  $80^{\circ}C$ , avantageusement au moins  $120^{\circ}C$ , de préférence au moins  $130^{\circ}C$  et inférieure à au moins  $200^{\circ}C$ , avantageusement au moins  $170^{\circ}C$ , pendant une durée  
15 inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi et un composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, éventuellement en présence d'un catalyseur ;

20 iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères isocyanates et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au  
25 moins une autre fonction dérivée de la fonction isocyanate.

30 10. Procédé de préparation d'une composition polyisocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères dans lesquels les fonctions isocyanates sont portées par des atomes de carbone  $sp^3$ , et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :



i) on fait réagir un monomère isocyanate avec un composé comprenant au moins une fonction différente d'une fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur ;

5 ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 80°C, avantageusement au moins 120°C, de préférence au moins 130°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

10 iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

15 iv) on isole la composition polyisocyanate de faible viscosité comprenant au moins un polyisocyanate trimère et au moins un polyisocyanate dimère.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'isocyanate dimère est obtenu en chauffant le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

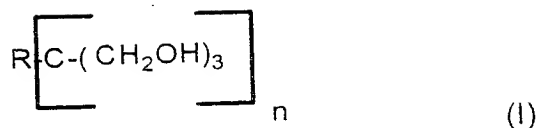
20 12. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la fonction dérivée de la fonction isocyanate est une fonction carbamate, allophanate, urée, biuret et/ou isocyanate masquée.

25 13. Procédé selon la revendication 9 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape ii) de monomères isocyanates avec de l'eau.

30 14. Procédé selon la revendication 10 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape i) de monomères isocyanates avec de l'eau.

35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour la dimérisation des monomères de départ, on ajoute au milieu réactionnel contenant les monomères de départ un composé de formule générale I :



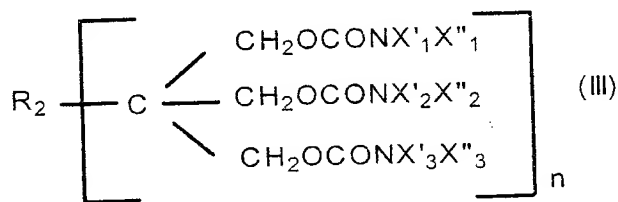
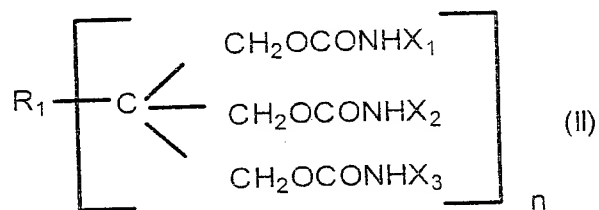


dans laquelle

R est un groupe hydrocarboné mono- ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes et peut porter 1 à 3 groupes OH, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique.

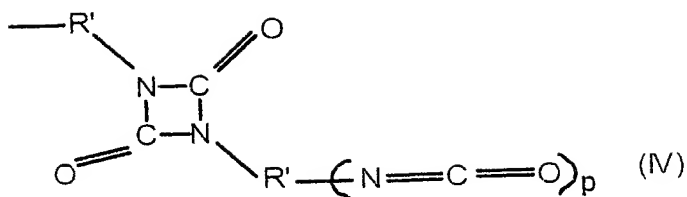
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que lesdits produits issus de la réaction du composé de formule générale I avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique correspondent aux formules générales II et/ou III suivantes :



dans lesquelles

un ou plusieurs de  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  et  $\text{X}_3$  représente un groupe  $\text{R}'(-\text{N}=\text{C}=\text{O})_p$  dans lequel  $\text{R}'$  est un groupe aliphatique p valent et p est un nombre entier allant de 0 à 5, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule

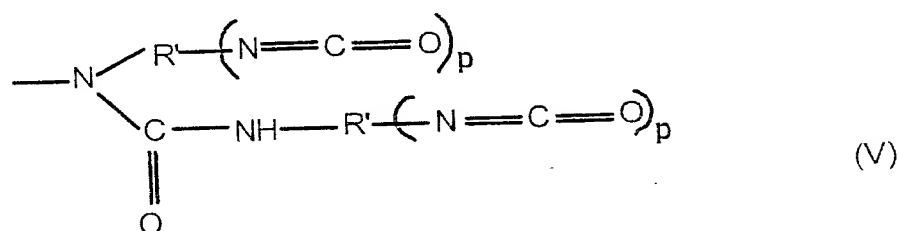




R' et p étant tels que définis ci-dessus,

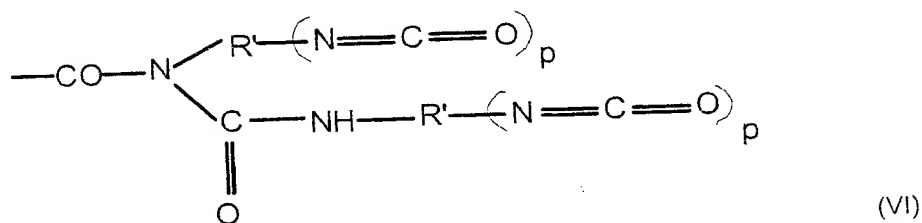
R<sub>1</sub> est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H, X<sub>1</sub> étant tel que défini ci-dessus,

l'un au moins de NX'<sub>1</sub>X''<sub>1</sub>, NX'<sub>2</sub>X''<sub>2</sub> et NX'<sub>3</sub>X''<sub>3</sub> représente le groupe



R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX<sub>1</sub>H ou NX<sub>1</sub>-silyle avec X<sub>1</sub> tel que défini précédemment, et

R<sub>2</sub> étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H ou



R' et p étant tels que définis ci-dessus, et  
n est un nombre entier allant de 1 à 3.

17. Procédé selon la revendication 15 ou la revendication 16, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par 1 à 3 groupes OH.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et

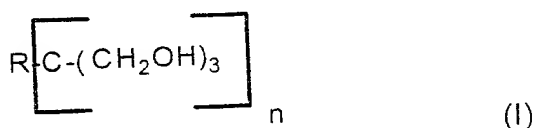




III sont choisis le cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du triméthylolpropane tels que définis à la revendication 16.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les isocyanates monomères de départ sont des diisocyanates choisis parmi l'hexaméthylène diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, le norbornane diméthylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le bis-isocyanato-cyclohexylméthane et le 2-méthyl pentaméthylène diisocyanate.

20. Utilisation d'un composé de formule générale I :



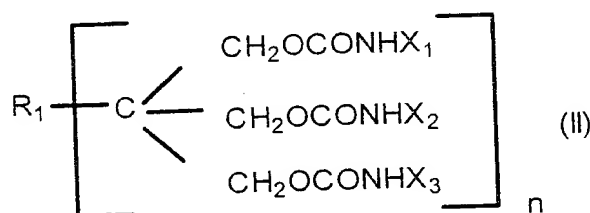
dans laquelle

R est un groupe hydrocarboné mono- ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes et peut porter 1 à 3 groupes OH, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

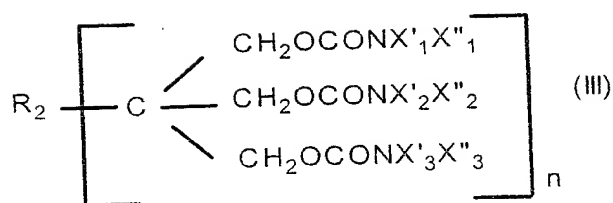
et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique,

pour la préparation d'isocyanates dimères à partir d'isocyanates aliphatiques monomères, avec un taux de conversion d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 % des fonctions isocyanates de départ en fonctions urétidine diones.

21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que lesdits produits issus de la réaction du composé de formule générale I avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique répondent aux formules générales II et/ou III suivantes :

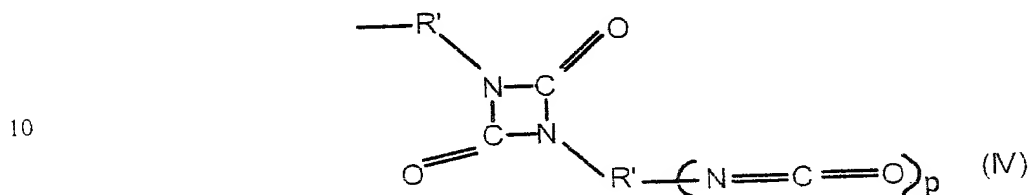






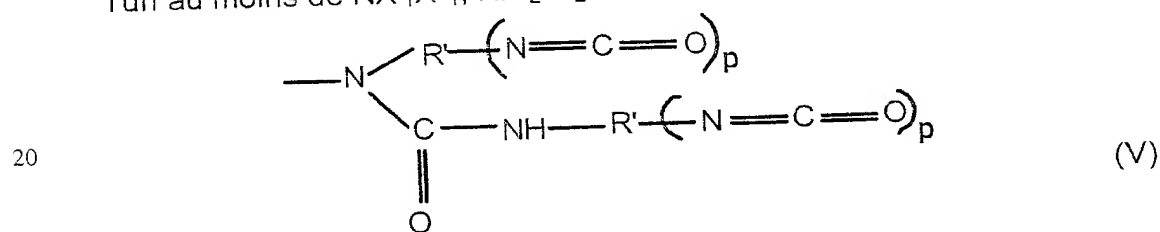
dans lesquelles

- 5 un ou plusieurs de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représente un groupe  $R'(-N=C=O)_p$  dans lequel  $R'$  est un groupe aliphatique  $p$  valent et  $p$  est un nombre entier allant de 0 à 5, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule



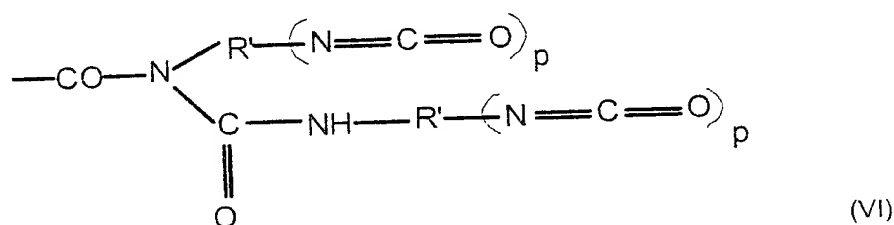
$R'$  et  $p$  étant tels que définis ci-dessus,

- 15  $R_1$  est  $R$ , avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe  $\text{CONX}_1\text{H}$ ,  $X_1$  étant tel que défini ci-dessus, l'un au moins de  $\text{NX}'_1\text{X}''_1$ ,  $\text{NX}'_2\text{X}''_2$  et  $\text{NX}'_3\text{X}''_3$  représente le groupe



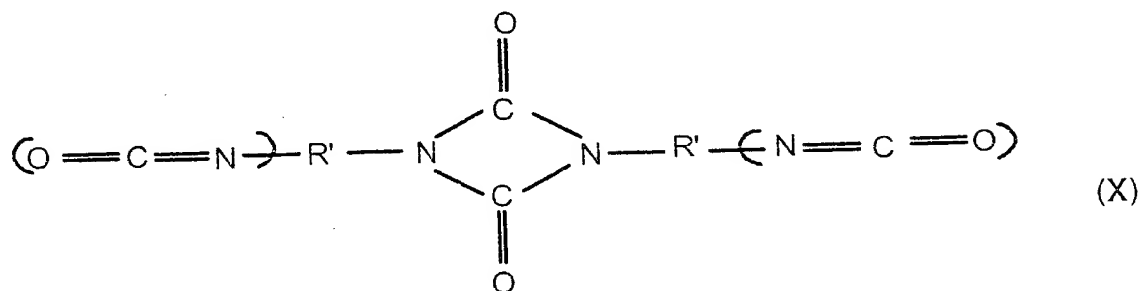
$R'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe  $\text{NX}_1\text{H}$  ou  $\text{NX}_1$ -silyle avec  $X_1$  tel que défini précédemment, et

- 25  $R_2$  étant  $R$ , avec les groupes OH substitués, le cas échéant, par un groupe  $\text{CONX}_1\text{H}$  ou





R' et p étant tels que définis ci-dessus, et  
 n est un nombre entier allant de 1 à 3,  
 pour la préparation de composés dimères de formule générale X :



dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 20, à partir  
 d'isocyanates monomères de formule générale VII :



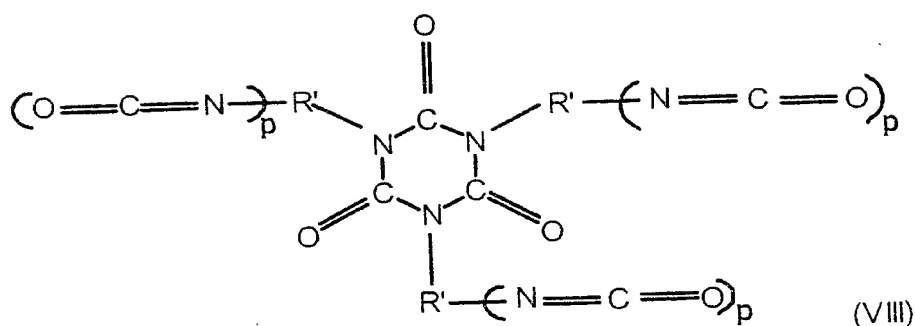
R' et p étant tels que définis ci-dessus, avec un taux de transformation  
 d'avantageusement 5 %, de préférence 10 % au moins des fonctions isocyanates  
 en composés de formule X.

22. Utilisation selon la revendication 20 ou la revendication 21,  
 caractérisée en ce que R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par 1 à 3  
 groupes OH.

23. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le  
 composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le  
 triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et III sont choisis le  
 cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du  
 triméthylolpropane tels que définis à la revendication 21.

24. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que la  
 réaction de préparation des composés de formule générale X à partir des  
 composés de formule générale VII est effectuée dans un milieu réactionnel  
 comprenant en outre des composés de formule générale VIII :



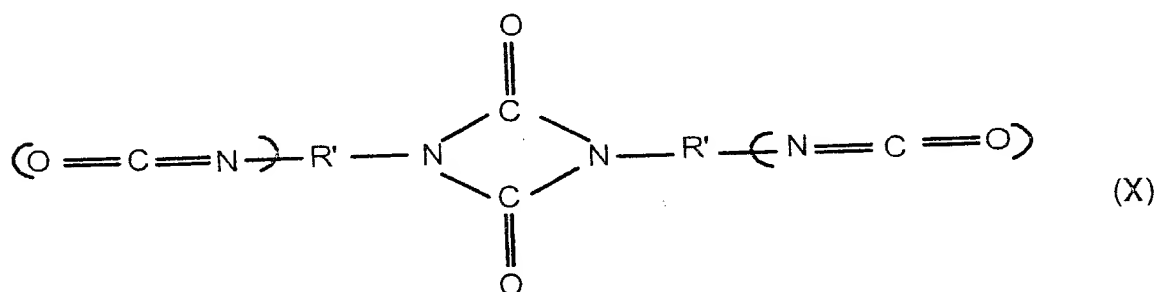


dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 21.

25. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le composé de formule générale I, et/ou II, et/ou III est fixé sur un support, notamment une résine.

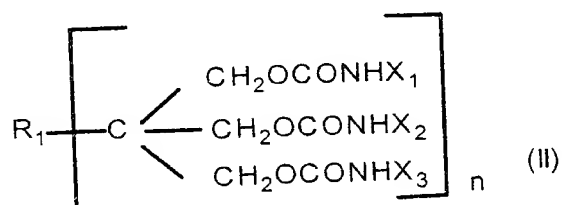
26. Composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione et au moins un composé possédant une fonction biuret, caractérisée en ce que le composé possédant une fonction biuret représente au moins 3 %, avantageusement au moins 10 %, de manière préférée au moins 20 % en poids de composés à motif biuret.

27. Composition comprenant au moins un composé de formule générale X :



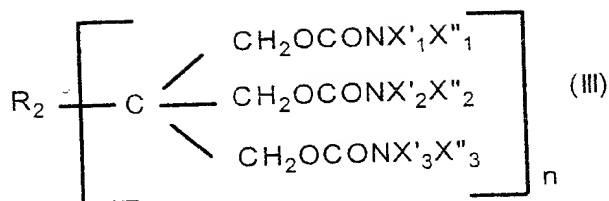
dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 21,

et au moins un composé de formule générale II :

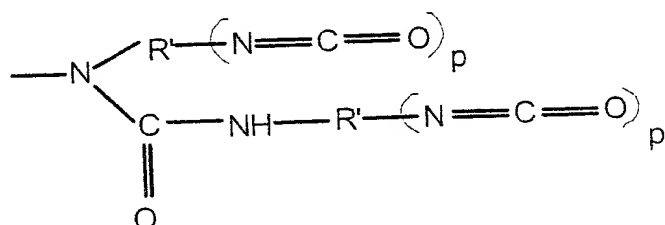






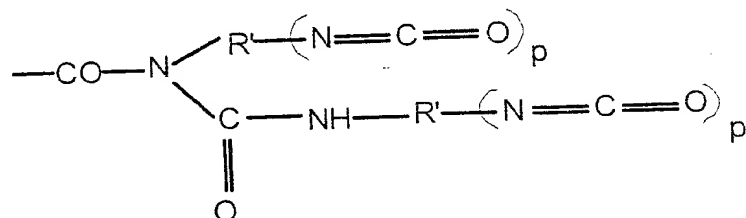


5 dans laquelle l'un au moins de  $\text{NX}'_1\text{X}''_1$ ,  $\text{NX}'_2\text{X}''_2$  et  $\text{NX}'_3\text{X}''_3$  représente le groupe



$\text{R}'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe  $\text{NX}_1\text{H}$  avec  $\text{X}_1$  tel que défini précédemment, et

10  $\text{R}_2$  étant  $\text{R}$ , avec les groupes  $\text{OH}$  substitués par un groupe  $\text{CONX}_1\text{H}$  ou



15

tels que définis ci-dessus,

et  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou un composé biuret obtenu à partir d'un isocyanate de formule générale VI telle que définie à la revendication 21, ladite composition étant en outre

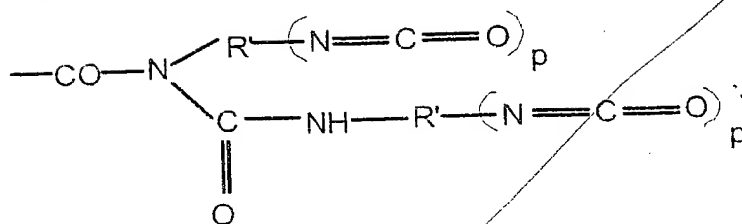
20

caractérisée en ce qu'elle est exempte de catalyseur de dimérisation de type phosphine, aminopyridine, phosphoramidate, organométallique et amine tertiaire.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé de formule générale VIII:

25



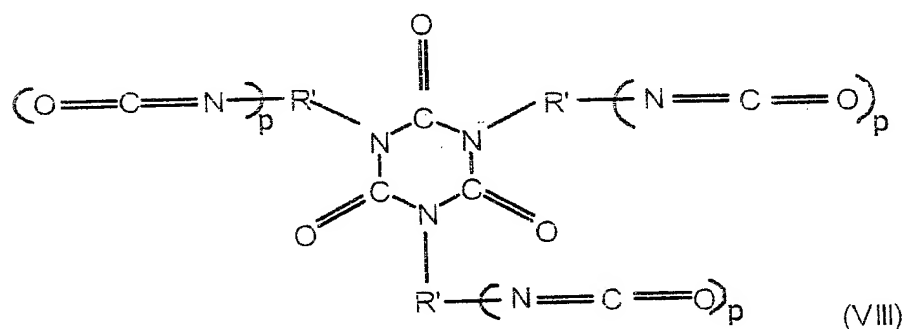


tels que définis ci-dessus,

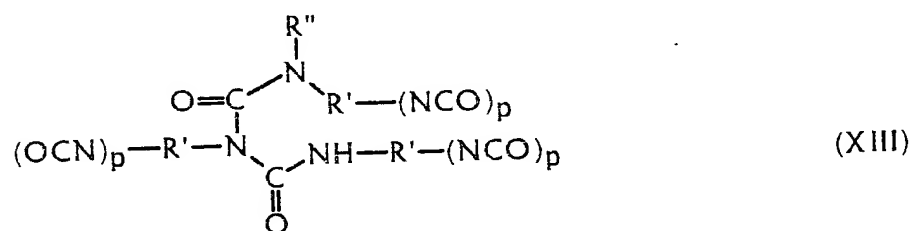
et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou un composé biuret obtenu à partir d'un isocyanate de formule générale VI telle que définie à la revendication 21, ladite composition étant en outre caractérisée en ce qu'elle est exempte de catalyseur de dimérisation de type phosphine, aminopyridine, phosphoramidate, organométallique et amine tertiaire.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé de formule générale VIII:



R' et p étant tels que définis dans la revendication 21  
et/ou un composé de formule générale XIII



dans laquelle R'' représente H ou un groupe hydrocarboné et R' et p sont tels que définis précédemment.

FEUILLE MODIFIÉE

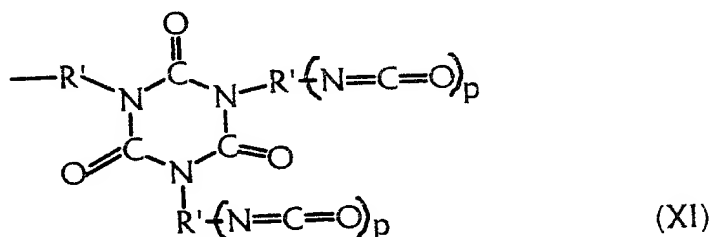


29. Composition comprenant au moins un composé de formule générale X telle que définie à la revendication 27 et/ou éventuellement un composé de formule générale VIII telle que définie à la revendication 28 et/ou au moins un composé de formule générale XIII telle que définie à la revendication 24, ladite composition étant exempte de catalyseurs de dimérisation.

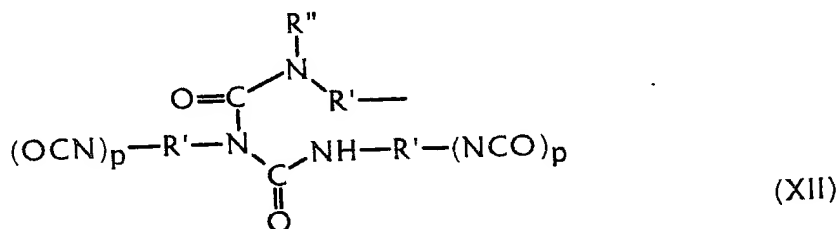
30. Composé de formule générale III telle que définie à la revendication 16 dans laquelle au moins un des groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe de formule V telle que définie précédemment, les autres représentant un groupe  $NX_1H$  avec  $X_1$ ,  $X'_1X''_1$ ,  $X'_2X''_2$ ,  $X'_3X''_3$  tels que définis à la revendication 16 et  $R^1$  tel que défini à la revendication 16, à savoir représentant un groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe  $CO-NX_1H$  ou un groupe de formule V, telle que définie à la revendication 16.

31. Composé de formule générale III dans laquelle

- les groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  sont choisis parmi un groupe de formule générale  $NX_1H$ , un groupe de formule générale V telle que définie précédemment, un groupe urétidine dione de formule IV, un groupe isocyanurate de formule XI



$R'$  et  $p$  étant tels que définis à la revendication 16, un groupe biuret de formule XII





R' et p étant tels que définis à la revendication 16,

R" représente H ou un groupe hydrocarboné,

R<sub>2</sub> représente le groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe choisi parmi CONHX<sub>1</sub>H, un groupe de formule VI, un  
 5 groupe de formule VI, un groupe de formule -CO-NH- (groupe de formule IV), -  
 CO-NH- (groupe de formule XI) et -CO-NH- (groupe de formule XII)

sous réserve que les composés comportent au moins un groupe carbamate de  
 formule NX<sub>1</sub>H, respectivement CONHX<sub>1</sub>H et/ou allophanate de formule V,  
 respectivement -CO-NH- (groupe de formule V) et au moins un groupe choisi  
 10 parmi le groupe urétidine dione de formule générale IV, respectivement -CO-NH-  
 (groupe de formule générale IV), un groupe isocyanurate de formule générale XI,  
 respectivement -CO-NH- (groupe de formule générale XI) et un groupe biuret de  
 formule générale XII, respectivement -CO-NH (groupe de formule générale XII).

32. Composés selon la revendication 30 ou la revendication 31  
 15 dans lesquels p est égal à 1 et comportant 1,2,3 ou 4 groupes allophanates.

33. Composés selon la revendication 30 ou la revendication 31  
 caractérisés en ce que R' est un groupe choisi parmi un groupe (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> avec n  
 variant de 2 à 8, éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée  
 éventuellement portant une fonction isocyanate, un groupe norbornylméthylène,  
 20 cyclohexylméthylène et 3,3,5-triméthyl cyclohexyl méthylène.

34. Utilisation d'une composition selon la revendication 27 ou la  
 revendication 28, pour la préparation d'un revêtement polyuréthane.

35. Composition pour application simultanée ou successive  
 comprenant :

25 - au moins une composition polyisocyanate selon l'une des  
 revendications 26 à 29, et

- un polyol.

36. Composition selon la revendication 35, caractérisée en ce que  
 le polyol est un polyol de type acrylate répondant aux conditions suivantes pour  
 30 un extrait sec (ES) compris entre 75-80%, en poids :

- Mw (poids moléculaire moyen en poids) non supérieur à 10000,  
 avantageusement non supérieur à 5000, de préférence non supérieur à 2000 ;

- Mn (poids moléculaire moyen en nombre) non supérieur à 5000,  
 avantageusement non supérieur à 3000, de préférence non supérieur à 800 ;





-  $M_w/M_n$  (rapport de dispersité) non supérieur à 5, avantageusement non supérieur à 3, de préférence non supérieur à 2 ;

- nombre d'OH/molécule supérieur ou égal à 2, avantageusement supérieur à 2.

5

37. Composition selon la revendication 35, caractérisée en ce que le polyol est un polyol de type polyester ayant 100 % d'extrait sec et une viscosité non supérieure à 10000 mPa.s, avantageusement non supérieure à 5000 mPa.s, de préférence non supérieure à 1000 Pa.s, et un  $M_w$  compris entre 250 et 8000.

10

38. Composition selon l'une des revendications 35 à 37 comportant un catalyseur de réticulation, éventuellement latent.



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 04 mai 1999 (04.05.99)	
Demande internationale no PCT/FR98/01800	Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0573
Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 août 1998 (12.08.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 12 août 1997 (12.08.97)
Déposant CHARRIERE, Eugénie etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

02 mars 1999 (02.03.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

Sean Taylor

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

2600770



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT

(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

HIRSCH, Denise  
Cabinet Lavoix  
2, place d'Estienne d'Orves  
F-75441 Paris  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 13 juillet 1999 (13.07.99)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0573	
Demande internationale no PCT/FR98/01800	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 août 1998 (12.08.98)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant    ☒ l'inventeur    ☐ le mandataire    ☐ le représentant commun

Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☒ la personne    ☐ le nom    ☐ l'adresse    ☐ la nationalité    ☐ le domicile

Nom et adresse CARLO, Michel 188, route de Vienne F-69008 Lyon FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

Le déposant/inventeur a été ajouté. Veuillez fournir un pouvoir s.v.p.

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur    ☐ aux offices désignés concernés  
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale    ☒ aux offices élus concernés  
☒ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international    ☐ autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: S. De Michiel no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



CLAIMS as originally filed in the PCT application

1. Process for the preparation of a low-viscosity (poly)isocyanate composition comprising at least one isocyanate dimer containing a uretidinedione unit, from starting isocyanate monomers, characterized in that the starting reaction medium is heated, in the absence of dimerization catalyst, to a temperature of at least 50°C and of not more than 200°C for a period of not more than 24 hours.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the starting reaction medium is heated to a temperature of at least 80°C, preferably of at least 120°C, and of not more than 170°C.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the reaction medium is heated along a decreasing temperature gradient.
4. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the heating time is at least 5 minutes, preferably at least 30 minutes, and not more than 24 hours, preferably not more than 5 hours.
5. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that at the end of the dimerization reaction, the starting monomer is removed, in particular by distillation.
6. Process according to any one of Claims 1 to 4 for the continuous preparation of a composition containing at least one isocyanate dimer containing a uretidinedione unit, characterized in that after the dimerization reaction, the unreacted monomers are removed and are recycled into the dimerization step.
7. Process for the preparation of a low-viscosity polyfunctional isocyanate composition containing at least one isocyanate trimer containing an isocyanurate and/or biuret unit and at least one isocyanate dimer containing a uretidinedione unit, from starting isocyanate monomers, and optionally from other monomers,

100

100

100

100

100

100



this process comprising the following steps:

i) the starting reaction medium is heated, in the absence of dimerization catalyst, to a temperature of at least 50°C, advantageously of at least 80°C, preferably of at least 120°C, and of not more than 200°C, advantageously of not more than 170°C, for a period of less than 24 hours, advantageously of less than 5 hours;

ii) the reaction mixture from step i) containing unreacted monomers is reacted with a (cyclo)trimerization or (cyclo)condensation catalyst, under (cyclo)trimerization or (cyclo)condensation conditions;

iii) the unreacted starting monomers are removed from the reaction mixture from step ii);

iv) the low-viscosity polyfunctional isocyanate composition comprising at least one isocyanate trimer and at least one isocyanate dimer is isolated.

8. Process for the preparation of a low-viscosity polyfunctional isocyanate composition containing at least one isocyanate trimer containing an isocyanurate and/or biuret unit and at least one isocyanate dimer containing a uretidinedione unit, from starting isocyanate monomers, and optionally from other monomers, this process comprising the following steps:

i) the starting monomers are reacted with a (cyclo)trimerization or (cyclo)condensation catalyst under (cyclo)trimerization or (cyclo)condensation conditions;

ii) the reaction mixture from step i) containing unreacted isocyanate monomers is heated, in the absence of dimerization catalyst, to a temperature of at least 50°C, advantageously of at least 80°C, preferably of at least 120°C, and of not more than 200°C, advantageously of not more than 170°C, for a period of less than 24 hours, advantageously of less than 5 hours;

iii) the unreacted starting monomers are removed from the reaction mixture from step ii);



iv) the low-viscosity polyfunctional isocyanate composition comprising at least one isocyanate trimer and at least one isocyanate dimer is isolated.

9. Process for the preparation of a low-viscosity polyfunctional isocyanate composition comprising at least one isocyanate dimer containing a uretidinedione unit and at least one other compound having a function derived from the isocyanate function, starting with isocyanate monomers and another compound comprising at least one function other than isocyanate, which is reactive with the isocyanate function, this process comprising the following steps:

i) the starting reaction medium is heated, in the absence of dimerization catalyst, to a temperature of greater than at least 80°C, advantageously at least 120°C, preferably at least 130°C, and less than at least 200°C, advantageously at least 170°C, for a period of less than 24 hours, advantageously less than 5 hours;

ii) the reaction product from step i) containing unreacted isocyanate monomers and a compound comprising at least one function other than the isocyanate function, which is reactive with the isocyanate function, are reacted together, optionally in the presence of a catalyst;

iii) the isocyanate monomers and, where appropriate, the compound comprising at least one function other than the isocyanate function, which is reactive with the isocyanate function, are removed from the reaction product from step ii);

iv) the polyfunctional isocyanate composition of low-viscosity comprising at least one isocyanate dimer containing a uretidinedione unit and at least one other function derived from the isocyanate function, is isolated.

10. Process for the preparation of a low-viscosity polyisocyanate composition comprising at least one isocyanate dimer containing a uretidinedione unit and at least one other compound containing a function derived



from the isocyanate function, starting with isocyanate monomers and with another compound comprising at least one function other than isocyanate, which is reactive with the isocyanate function, this process comprising the following steps:

i) an isocyanate monomer is reacted with a compound comprising at least one function other than an isocyanate function, which is reactive with the isocyanate function, optionally in the presence of a catalyst;

ii) the reaction mixture from step i) containing unreacted isocyanate monomers is heated, in the absence of dimerization catalyst, to a temperature of greater than at least 80°C, advantageously at least 120°C, preferably at least 130°C and not more than 200°C, advantageously not more than 170°C, for a period of less than 24 hours, advantageously less than 5 hours;

iii) the monomers and, where appropriate, the compound comprising at least one function other than the isocyanate function, which is reactive with the isocyanate function, are removed from the reaction mixture from step ii);

iv) the low-viscosity polyisocyanate composition comprising at least one polyisocyanate trimer and at least one polyisocyanate dimer is isolated.

11. Process according to any one of Claims 7 to 10, characterized in that the isocyanate dimer is obtained by heating the reaction medium along a decreasing temperature gradient.

12. Process according to Claim 9 or 10, characterized in that the function derived from the isocyanate function is a carbamate, allophanate, urea, biuret and/or masked isocyanate function.

13. Process according to Claim 9 for the preparation of a low-viscosity polyfunctional isocyanate composition comprising at least one uretidinedione isocyanate dimer, and at least one compound having a biuret function, comprising the reaction, in step ii), of isocyanate



monomers with water.

14. Process according to Claim 10 for the preparation of a low-viscosity polyfunctional isocyanate composition comprising at least one uretidinedione isocyanate dimer, and at least one compound having a biuret function, comprising the reaction, in step i), of isocyanate monomers with water.

15. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that, for the dimerization of the starting monomers, a compound of general formula I:

in which

R is a mono- or n-valent hydrocarbon-based group having from 1 to 30 carbon atoms, in which the hydrocarbon-based chain can be interrupted by one or more chalcogen atoms and can bear 1 to 3 OH groups, and n is an integer ranging from 1 to 3,

and/or products derived from this derivative by a reaction with a compound bearing an aliphatic isocyanate function,

is added to the reaction medium containing the starting monomers.

16. Process according to Claim 15, characterized in that the said products derived from the reaction of the compound of general formula I with a compound bearing an aliphatic isocyanate function correspond to the general formulae II and/or III below:





in which

one or more of  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  represents a group  $R'(-N=C=O)_p$  in which  $R'$  is a p-valent aliphatic group and p is an integer ranging from 0 to 5, the others representing, where appropriate, a group of formula

$R'$  and p being as defined above,

$R_1$  is  $R$ , with the OH groups substituted, where appropriate, with a group  $CONX_1H$ ,  $X_1$  being as defined above,

at least one of  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  and  $NX'_3X''_3$  represents the group

$R'$  and p being as defined above, the others representing a group  $NX_1H$  or  $NX_1$ -silyl with  $X_1$  as defined above and  $R_2$  being  $R$ , with the OH groups substituted, where appropriate, with a group  $CONX_1H$ , or

$R'$  and p being as defined above, and n is an integer ranging from 1 to 3.

17. Process according to Claim 15 or Claim 16, characterized in that  $R$  is a  $C_1$ - $C_4$  alkyl group substituted with 1 to 3 OH groups.

18. Process according to any one of Claims 15 to 17, characterized in that the compound of general formula I is chosen from pentaerythritol and trimethylolpropane,



and the compounds of general formulae II and III are chosen, where appropriate, from the corresponding pentaerythritol and trimethylolpropane derivatives as defined in Claim 16.

19. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the starting isocyanate monomers are diisocyanates chosen from hexamethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, norbornane dimethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, bis(isocyanato)cyclohexylmethane and 2-methylpentamethylene diisocyanate.

20. Use of a compound of general formula I:

in which

R is a mono- or n-valent hydrocarbon-based group having from 1 to 30 carbon atoms, in which the hydrocarbon-based chain can be interrupted by one or more chalcogen atoms and can bear 1 to 3 OH groups, and n is an integer ranging from 1 to 3,

and/or products derived from this derivative by reaction with a compound bearing an aliphatic isocyanate function,

for the preparation of isocyanate dimers from aliphatic isocyanate monomers, with a degree of conversion of at least 5%, preferably at least 10%, of the starting isocyanate functions into uretidinedione functions.

21. Use according to Claim 20, characterized in that the said products derived from the reaction of the compound of general formula I with a compound bearing an aliphatic isocyanate function correspond to the general formulae II and/or III below:



in which

one or more of  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  represents a group  $R'-(N=C=O)_p$  in which  $R'$  is a p-valent aliphatic group and p is an integer ranging from 0 to 5, the others representing, where appropriate, a group of formula

$R'$  and p being as defined above,

$R_1$  is  $R$ , with the OH groups substituted, where appropriate, with a group  $CONX_1H$ ,  $X_1$  being as defined above,

at least one of  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  and  $NX'_3X''_3$  represents the group

$R'$  and p being as defined above, the others representing a group  $NX_1H$  or  $NX_1$ -silyl with  $X_1$  as defined above and  $R_2$  being  $R$ , with the OH groups substituted, where appropriate, with a group  $CONX_1H$ , or



R' and p being as defined above, and  
n is an integer ranging from 1 to 3,  
for the preparation of dimeric compounds of general  
formula X:

in which R' and p are as defined in Claim 20, starting  
with isocyanate monomers of general formula VII:



R' and p being as defined above, with a degree of  
conversion of advantageously 5%, preferably 10% at least  
of the isocyanate functions into compounds of formula X.

22. Use according to Claim 20 or Claim 21,  
characterized in that R is a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group  
substituted with 1 to 3 OH groups.

23. Use according to Claim 21, characterized in that  
the compound of general formula I is chosen from penta-  
erythritol and trimethylolpropane, and the compounds of  
general formulae II and III are chosen, where  
appropriate, from the corresponding pentaerythritol and  
trimethylolpropane derivatives as defined in Claim 21.

24. Use according to Claim 21, characterized in that  
the reaction for the preparation of the compounds of  
general formula X from the compounds of general formula  
VII is carried out in a reaction medium also comprising  
compounds of general formula VIII:





in which R' and p are as defined in Claim 21.

25. Use according to Claim 21, characterized in that the compound of general formula I, and/or III and/or III is bound to a support, in particular a resin.

26. Low-viscosity polyfunctional isocyanate composition comprising at least one uretidinedione isocyanate dimer and at least one compound having a biuret function.

27. Low-viscosity polyfunctional isocyanate composition according to Claim 26, comprising at least 3%, advantageously at least 10%, preferably at least 20%, by weight of compounds containing a biuret unit.

28. Composition comprising at least one compound of general formula X:

in which R' and p are as defined in Claim 21,  
and at least one compound of general formula II:

in which one or more of  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  represents a group  $-R'-N=C=O$  as defined above and the others represent, where appropriate, a group

R' and p being as defined above,  
and  $R_1$  is R, with the OH groups substituted, where appropriate, with a group  $CONX_1H$  as defined above,



and n being an integer from 1 to 3;  
and/or at least one compound of general formula III:

in which at least one of  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  and  $NX'_3X''_3$   
represents the group

$R'$  and p being as defined above, the others representing  
a group  $NX_1H$  with  $X_1$  as defined above, and  
 $R_2$  being R, with the OH groups substituted with a group  
 $CONX_1H$  or

as defined above,  
and n is an integer ranging from 1 to 3,  
and/or a biuret compound obtained from an isocyanate of  
general formula VI as defined in Claim 21, the said  
composition also being characterized in that it is free  
of dimerization catalyst of phosphine, aminopyridine,  
phosphoramidate, organometallic or tertiary amine type.

29. Composition according to Claim 28, characterized  
in that it also comprises a compound of general formula  
VIII:



R' and p being as defined in Claim 21  
and/or a compound of general formula XIII

in which R'' represents H or a hydrocarbon-based group  
and R' and p are as defined above.

30. Composition comprising at least one compound of  
general formula X as defined in Claim 28 and/or  
optionally one compound of general formula VIII as  
defined in Claim 29 and/or at least one compound of  
general formula XIII as defined in Claim 24, the said  
composition being free of dimerization catalysts.

31. Compound of general formula III as defined in  
Claim 16, in which at least one of the groups  $NX'_1X''_1$ ,  
 $NX'_2X''_2$  and  $NX'_3X''_3$  represents the group of formula V as  
defined above, the others representing a group  $NX_1H$  with  
 $X_1$ ,  $X'_1X''_1$ ,  $X'_2X''_2$  and  $X'_3X''_3$  as defined in Claim 16 and  
 $R^1$  as defined in Claim 16, i.e. representing a group R  
with the OH groups substituted, where appropriate, with  
a group  $CO-NX_1H$  or a group of formula V, as defined in  
Claim 16.

32. Compound of general formula III in which

- the groups  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  and  $NX'_3X''_3$  are  
chosen from a group of general formula  $NX_1H$ , a group of  
general formula V as defined above, a uretidinedione  
group of formula IV, an isocyanurate group of formula XI

R' and p being as defined in Claim 16, a biuret group of



formula XII

R' and p being as defined in Claim 16,

R'' represents H or a hydrocarbon-based group,

R<sub>2</sub> represents the group R with the OH groups substituted, where appropriate, with a group chosen from CONHX<sub>1</sub>H, a group of formula VI, a group of formula VI, a group of formula -CO-NH-(group of formula IV), -CO-NH-(group of formula XI) and -CO-NH-(group of formula XII), with the proviso that the compounds containing at least one carbamate group of formula NX<sub>1</sub>H, or CONHX<sub>1</sub>H respectively, and/or allophanate group of formula V, or -CO-NH-(group of formula V) respectively, and at least one group chosen from a uretidinedione group of general formula IV, or -CO-NH-(group of general formula IV), respectively, an isocyanurate group of general formula XI, or -CO-NH-(group of general formula XI) respectively, and a biuret group of general formula XII, or -CO-NH-(group of general formula XII) respectively.

33. Compounds according to Claim 31 or Claim 32, in which p is equal to 1 and containing 1, 2, 3 or 4 allophanate groups.

34. Compounds according to Claim 31 or Claim 32, characterized in that R' is a group chosen from a group (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> with n ranging from 2 to 8, optionally substituted with a hydrocarbon-based chain optionally bearing an isocyanate function, a norbornylmethylene group, a cyclohexylmethylene group or a 3,3,5-trimethylcyclohexylmethylene group.

35. Use of a composition according to Claim 28 or Claim 29, for the preparation of a polyurethane coating.

36. Composition for simultaneous or successive application, comprising:

- at least one polyisocyanate composition





according to one of Claims 26 to 30, and

- a polyol.

37. Composition according to Claim 36, characterized in that the polyol is a polyol of acrylate type which satisfies the following conditions for a dry extract (DE) of 75-80%, by weight:

- Mw (weight-average molecular weight) not greater than 10,000, advantageously not greater than 5000, preferably not greater than 2000;

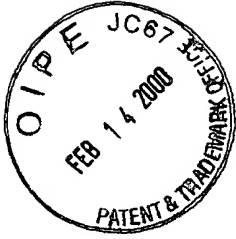
- Mn (number-average molecular weight) of not greater than 5000, advantageously not greater than 3000, preferably not greater than 800;

- Mw/Mn (dispersity ratio) of not greater than 5, advantageously not greater than 3, preferably not greater than 2;

- number of OHs/molecule of greater than or equal to 2, advantageously greater than 2.

38. Composition according to Claim 36, characterized in that the polyol is a polyol of polyester type having 100% dry extract and a viscosity of not greater than 10,000 mPa.s, advantageously not greater than 5000 mPa.s, preferably not greater than 1000 mPa.s, and an Mw of between 250 and 8000.

39. Composition according to one of Claims 36 to 38, containing a crosslinking catalyst, which is optionally a latent catalyst.



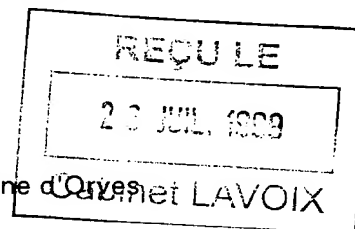
## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

HIRSCH, Denise  
Cabinet Lavoix  
2, place d'Estienne d'Orves  
F-75441 Paris  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 13 juillet 1999 (13.07.99)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0573	
Demande internationale no PCT/FR98/01800	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 août 1998 (12.08.98)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant      ☒ l'inventeur      ☐ le mandataire      ☐ le représentant commun

Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☒ la personne      ☐ le nom      ☐ l'adresse      ☐ la nationalité      ☐ le domicile

Nom et adresse CARLO, Michel 188, route de Vienne F-69008 Lyon FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

**Le déposant/inventeur a été ajouté. Veuillez fournir un pouvoir s.v.p.**

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur      ☐ aux offices désignés concernés  
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale      ☒ aux offices élus concernés  
☒ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international      ☐ autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: S. De Michiel no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE  
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION  
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

HIRSCH, Denise  
Cabinet Lavoix  
2, place d'Estienne d'Orves  
F-75441 Paris  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 30 septembre 1998 (30.09.98)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0573	<b>NOTIFICATION IMPORTANTE</b>
Demande internationale no PCT/FR98/01800	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 août 1998 (12.08.98)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 12 août 1997 (12.08.97)
Déposant RHODIA CHIMIE etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un **astérisque(\*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
12 août 1997 (12.08.97)	97/10296	FR	28 sept 1998 (28.09.98)
29 mai 1998 (29.05.98)	98/06849	FR	28 sept 1998 (28.09.98)

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Céline Faust

*Cfaust*

no de téléphone (41-22) 338.83.38





# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 98/0573	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/01800	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/08/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 12/08/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G18/79		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 15 feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li> <li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li> </ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale  02/03/1999	Date d'achèvement du présent rapport  23.11.99	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:   Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Scheuer, S  N° de téléphone +49 89 2399 8321	





**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01800

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-44                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-38                      reçue(s) le                      21/10/1999    avec la lettre du                      11/10/1999

**Dessins, feuilles:**

1/1                      version initiale

**2. Les modifications ont entraîné l'annulation :**

- ☐ de la description,      pages :  
☒ des revendications,    n°s :                      39  
☐ des dessins,              feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

**4. Observations complémentaires, le cas échéant :**



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01800

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-38
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-19,27-30,34
	Non : Revendications 20-26,31-33,35-38
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-38
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

**voir feuille séparée**



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane, Becker/Braun (1983) / p.80 et p.82-84
- D2: EP-A-495307
- D3: Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane, Becker/Braun (1983) / p.19-20
- D4: US-546135
- D5: EP-A-206059

**1. Revendications 1-6:**

Aucun des documents du rapport de recherche ne divulgue un procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate à motif urétidine-dione à partir **d'isocyanates monomères de départ de type (cyclo)aliphatique**, c'est à dire dont la fonction isocyanate est portée par un carbone  $sp^3$ , et ceux en **l'absence de catalyseur de dimérisation**, à une température d'au moins 50°C pendant une durée de plus 24 heures.

D'autre part, il est connu que les isocyanates aliphatiques ne dimérisent pas entre eux en l'absence de catalyseur de dimérisation.

La **nouveauté et l'activité inventive** de l'objet des revendications 1-6 sont **reconnues** (Art.33(2) et 33(3) PCT).

**2. Revendications 7-8:**

D2 décrit une composition comprenant un diisocyanate aliphatique de départ et un catalyseur de trimérisation et en l'absence d'un catalyseur de dimérisation, le mélange



est chauffé à 50-60°C pendant 4 heures.

La différence entre l'invention et D2 (plus particulièrement exemple comparatif 1) réside dans la température de chauffage qui est d'au moins 80°C.

L'objet des **revendications 7 et 8** est **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT.

D2 résoud le même problème technique que l'invention à savoir fournir un procédé de préparation d'isocyanates dimères qui présentent une viscosité réduite et soit stables au cours du temps.

La différence réside dans la température de chauffage durant l'étape de dimérisation qui est supérieure à celle décrite dans D2 et celle-ci permet par rapport à D2 (plus particulièrement exemple comparatif 1) d'obtenir des compositions polyisocyanates de viscosité substantiellement plus faibles (voir exemples 4 et 5).

L'objet des **revendications 7 et 8** est **inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT.

### 3. Revendications 9-14:

**La nouveauté et l'activité inventive** des revendications 9-14 découlent de celles des revendications 1-8, et sont de ce fait **reconnues**.

### 4. Revendications 15-19, 20-25 et 30-33:

D4 décrit la préparation d'un prépolymère d'isocyanate-urétidine-dione par réaction avec par exemple du triméthylolpropane ou du pentaérythritol (col.4 lignes 50-55 et col.8 lignes 27-44) en présence de catalyseur de dimérisation.

L'objet **des revendications 15-19 et 30** est **nouveau et inventif**, car au vu de D1 et D4 il n'est pas évident de procéder à la préparation d'isocyanate-urétidine-dione en l'absence de catalyseur de dimérisation.

Les **revendications** d'utilisation **20-25 et 31-33** au vu de D4 ne sont **pas inventives**. D4 met en oeuvre un composé polyhydroxylé de formule I pour la préparation





d'isocyanates dimères en d'autres termes caractérisés par des fonctions urétidine diones. Il n'apparaît pas clairement quel problème technique objectif est résoud de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

#### 5. Revendication 26:

D5 ne décrit pas le pourcentage de motifs biuret dans la composition d'isocyanate dimère et d'isocyanate-biuret à base de diisocyanate aliphatique (page 6 points 2-3 et page 8 lignes 18-25).

L'objet de la **revendication 26** est **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT.

Afin d'établir la présence d'une activité inventive, il devra apparaître clairement quel problème technique objectif est résoud de manière surprenante par cette caractéristique distinctive de l'invention.

#### 6. Revendication 27-29:

La **nouveauté et l'activité inventive** de l'objet des **revendication 27-29** sont **reconnues** (Art.33(2) et 33(3) PCT) et découlent directement de l'objet des revendications 15-19.

#### 7. Revendication 34-38:

La **nouveauté et l'activité inventive** de l'objet de la **revendication 34** sont **reconnues**, et découlent directement de l'argumentation sous 6.

Toutefois l'**activité inventive** de l'objet des **revendications 35-38** ne peut **pas être reconnue** pour le moment au vu de l'argumentation sous le point 5 relatif à la revendication 26.



**Concernant le point VIII****Observations relatives à la demande internationale**

1. Il est à noter que la revendication 29 page 55 telle que formulée n'est pas claire et ne semble pas en continuité avec les revendications 27 p. 54 et 28 p.56.
2. L'objet de la revendication 26 telle que formulée est confus et non supporté par la description page 21 lignes 23-28 et la revendication 27 déposée dans la version initiale. En effet il doit apparaître clairement que le pourcentage de motifs biuret est relatif à la composition d'isocyanates polyfonctionnels. (Art.6 PCT)
3. Le terme "de viscosité réduite" utilisé dans les revendications est vague et devrait être expliciter afin de rendre la portée des revendications plus claire (Art.6 PCT).





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C08G 18/79, 18/32, 18/42, 18/62	A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/07765</b> (43) Date de publication internationale: 18 février 1999 (18.02.99)
--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01800

(22) Date de dépôt international: 12 août 1998 (12.08.98)

## (30) Données relatives à la priorité:

97/10296	12 août 1997 (12.08.97)	FR
98/06849	29 mai 1998 (29.05.98)	FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHARRIERE, Eugénie [FR/FR]; 52, rue d'Inkermann, F-69000 Lyon (FR). BERNARD, Jean-Marie [FR/FR]; Route du Large, Saint-Laurent d'Agny, F-69440 Mornant (FR). REVELANT, Denis [FR/FR]; 4, rue Bossuet, F-69740 Genas (FR). RANDU, Stéphane [FR/FR]; 14, rue des Girondins, F-69007 Lyon (FR).

(74) Mandataire: HIRSCH, Denise; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.*

(54) Title: METHOD FOR PREPARING (POLY)ISOCYANATE COMPOSITION WITH REDUCED VISCOSITY

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS (POLY)ISOCYANATES DE VISCOSITE REDUITE

## (57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a (poly)isocyanate composition with reduced viscosity comprising at least a dimeric isocyanate with uretidine-dione unit from initial monomeric isocyanates, characterised in that the initial reaction medium is heated, in the absence of a dimerization catalyst, to a temperature of not less than 50 °C and not more than 200 °C for a duration of not more than 24 hours.

## (57) Abrégé

Cette invention concerne un procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50 °C et d'au plus 200 °C pendant une durée d'au plus 24 heures.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de préparation de compositions (poly)isocyanates de viscosité réduite

La présente invention concerne la préparation d'isocyanates polyfonctionnels ayant une viscosité réduite, à partir de monomères de départ.

Ces produits intéressent tout particulièrement l'industrie des peintures et revêtements et sont particulièrement avantageux d'un point de vue  
5 écologique.

Il est connu d'employer des isocyanates polyfonctionnels, pour la préparation de polymères réticulés, notamment de polyuréthanes, par polymérisation et/ou polyaddition avec des composés à hydrogène réactif, notamment de polyols.

10 A cet effet, on préfère généralement employer des compositions d'isocyanates polyfonctionnels comprenant une proportion importante d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats (IPT), c'est-à-dire d'isocyanates obtenus par (cyclo)trimérisation de trois molécules monomères de départ, à savoir des isocyanates notamment des diisocyanates et éventuellement d'autres  
15 composés réactifs avec un isocyanate tels qu'une amine, en présence d'eau.

Parmi les IPT, on peut citer en particulier les (poly)isocyanates isocyanurates obtenus par cyclotrimérisation de trois molécules d'isocyanates, avantageusement de diisocyanates, ou les (poly)isocyanates à motif biuret obtenus par un procédé de biurétisation tel que la trimérisation avec trois  
20 molécules d'isocyanates, en présence d'eau et un catalyseur tel que décrit dans FR 2 603 278.

Pour obtenir des compositions d'isocyanates comprenant des proportions élevées d'IPT, on arrête généralement la réaction de polymérisation des monomères de départ, laquelle a lieu généralement en présence d'un  
25 catalyseur approprié, lorsqu'un taux de transformation de 20 à 40 % des monomères de départ est obtenu, ceci afin d'éviter que la quantité d'oligomères ayant plus de trois motifs monomères de départ formée dans le milieu réactionnel ne soit trop importante.

Le milieu réactionnel en fin de polycondensation ainsi obtenu  
30 contient donc en général une quantité majoritaire de monomères et une quantité minoritaire d'oligomères, la fraction oligomère étant constituée majoritairement de trimères et en quantité plus réduite de tétramères, pentamères et composés lourds, ainsi que de dimères en quantité faible.

A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est distillé afin d'éliminer les monomères qui sont des composés organiques volatils, et pour certains d'entre eux toxiques.

Un inconvénient important des compositions obtenues de cette manière réside toutefois en ce que la composition obtenue à l'issue de l'étape de distillation présente une viscosité relativement élevée, difficilement compatible avec l'usage ultérieur de ces compositions pour les fabrications de revêtements.

Ainsi, en l'absence de solvant, une composition obtenue par cyclotrimérisation d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) présente en général après distillation de la fraction monomère une viscosité variant de 1200 à 2400 mPa.s pour un taux de transformation des monomères de départ variant de 20 à 40 %.

Ce problème est encore plus aigu pour les biurets qui pour le même monomère présentent après distillation une viscosité de l'ordre de 9000 mPa.s.

L'une des solutions préconisées pour abaisser la viscosité de ces compositions est d'ajouter des solvants organiques.

Cependant, la pression environnementale et les réglementations ont poussé les fabricants de peinture à diminuer les quantités de solvants volatils dans les peintures.

On a donc cherché à introduire des solvants dits réactifs qui s'incorporent au réseau de film de revêtement.

Ainsi, on a utilisé des oligomères d'isocyanates de basse viscosité comme diluants réactifs. On peut citer à ce titre les dimères de diisocyanates encore appelés uretidine diones (uretdiones). Un exemple particulier est constitué par le dimère à cycle uretidine dione obtenu par dimérisation catalysée de l'hexaméthylènediisocyanate (HDI) qui est utilisé comme diluant réactif des polyisocyanates, tel que décrit dans la présentation de Wojcik R.P., Goldstein S.L., Malofsky A.G., Barnowfki, H.G., Chandallia K.R. au 20<sup>ème</sup> congrès "Proceedings Water borne, Higher Solids and Powder Coatings Symposium", 1993 (p 26-48) ou encore les présentations de U. Wustmann, P. Ardaud et E. Perroud au 4<sup>ème</sup> congrès de Nuremberg "Creative Advances Coatings Technology", avril 1997, présentation n° 44.

Pour obtenir des compositions d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité abaissée, on ajoute généralement le dimère à la composition isocyanate issue de la polymérisation, notamment de la (cyclo)trimérisation des monomères



de départ, ce qui nécessite le recours à deux procédés de préparation, l'un spécifique à la préparation des composés dimères, l'autre spécifique à la préparation des IPT, entraînant deux processus de distillation des mélanges réactionnels résultant afin d'éliminer les monomères de départ.

Des procédés de préparation de dimères sont connus de l'état de la technique, on se reportera notamment à l'article de W. Schapp dans "Methoden der Organischen Chemie", Houben Weyl, 1903, p. 1102-1111 pour les détails des différents modes de préparation.

On a jusqu'à présent eu recours à des catalyseurs pour réaliser la synthèse de dimères d'isocyanates, notamment d'isocyanates aliphatiques.

Les catalyseurs généralement utilisés à cet effet sont des dérivés de phosphines, d'aminopyridines, éventuellement supportés sur des composés minéraux, tels l'alumine ou la silice, décrits dans US 5,461,020, des dérivés organométalliques ou encore de type amine tertiaire, notamment des polydialkoylaminopyridines telles que décrites dans US 5,315,004 et WO93/19049.

Il est également connu d'utiliser des mélanges de différents catalyseurs.

Un inconvénient de l'utilisation des catalyseurs de dimérisation est que ceux-ci confèrent au produit dimère une coloration préjudiciable à l'utilisation ultérieure des compositions d'isocyanates polyfonctionnels, notamment dans des peintures.

Pour combattre cette coloration, il est recouru à des agents de décoloration, tels que des peroxydes.

Un autre inconvénient majeur des procédés connus de synthèse du dimère réside dans l'impossibilité d'obtenir un taux de transformation complet des monomères de départ. En effet, la réaction de dimérisation n'étant pas sélective, les isocyanates monomères de départ ont tendance à homopolymériser, et à fournir des produits de poids moléculaire plus élevé entraînant une augmentation de la viscosité.

Il est donc habituel de limiter le taux de transformation de l'isocyanate de départ afin de ne pas dépasser un taux de 50 %, voire 35 %, ceci pour éviter la formation de composés visqueux, voire solides qui ne pourraient plus jouer leur rôle de diluant des IPT.

Un problème supplémentaire dans la préparation des isocyanates dimères tient également à la séparation de ceux-ci d'avec les monomères.

En effet, à la fin de la réaction de dimérisation, il y a lieu d'éliminer les isocyanates monomères en excès. Cette opération est réalisée par volatilisation ou distillation sous vide. Le dimère alors obtenu est un composé peu visqueux de 100 mPa.s à 25°C.

Toutefois, le dimère ainsi obtenu n'est pas stable dans le temps même à température ambiante. Le produit dimère se redissocie en effet en monomères jusqu'à formation d'un équilibre entre la forme dimère et la forme monomère. Cet effet est par ailleurs favorisé par la température. Ce problème est particulièrement prononcé lorsque le dimère est pur.

Or, l'industrie des peintures polyuréthannes exige des polyisocyanates avec des teneurs en monomères isocyanates très faibles, inférieures à 0,5 % en poids.

Il serait par conséquent nécessaire de distiller à intervalles réguliers le dimère pour éliminer les monomères en excès, ce qui occasionne des coûts supplémentaires et une perte de productivité.

Le but de l'invention est par conséquent de fournir un procédé de préparation d'isocyanates dimères qui présentent une viscosité réduite, soit stables au cours du temps et ne présentent pas de coloration néfaste (nombre d'Hazen inférieur à 100, avantageusement inférieur à 50) ni de traces de catalyseur.

En particulier, les dimères contiendront moins de 1‰, de préférence moins de 1000 ppm, plus préférentiellement moins de 100 ppm en masse de phosphore catalytique (directement ou après destruction du catalyseur) de nature phosphinique ou sous sa forme inactivée (oxyde de phosphine, sels de phosphonium...).

Toutefois, la composition contenant le dimère peut comprendre des composés phosphorés de type tensio-actifs n'ayant pas d'activité catalytique vis à vis de la dimérisation, notamment des phosphates, phosphinates, phosphonates, en particulier ceux décrits dans EP 0 815 153.

Les dimères contiendront également moins de 5 meq, avantageusement moins de 1 meq, plus préférentiellement moins de 0,5 meq de

fonctions aminopyridine ou alkylaminopyridine pour 100 g d'oligomères dérivés de l'isocyanate de départ.

Avantageusement, les compositions selon l'invention ne comprennent pas des quantités mesurables (par les moyens de mesure  
5 habituels) de catalyseurs.

Les travaux des inventeurs ont à présent permis de mettre au point un procédé permettant d'éviter les inconvénients de l'état de la technique et d'obtenir des compositions dimères stables ne présentant pas de coloration.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de préparation d'une  
10 composition comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C et n'excédant pas 200°C pendant une durée n'excédant pas 24 heures, jusqu'à obtention d'un taux de dimères d'au moins  
15 1 %, de préférence 2 %, en poids, par rapport aux monomères de départ.

Par "absence de catalyseur de dimérisation", on entend notamment que la réaction est effectuée en l'absence de composés de type phosphine, aminopyridine, phosphoramide, (notamment hexaméthyl phosphoramide), organométallique et amine tertiaire.

20 Avantageusement, la température de chauffage est d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C et d'au plus 170°C.

La température de chauffage dépend de la nature des isocyanates monomères de départ.

Lorsque les monomères de départ sont de nature aliphatique, la  
25 température de chauffage se situe dans le domaine supérieur de la plage définie ci-dessus, alors que lorsque les monomères de départ sont de nature aromatique, la température de chauffage peut être ramenée dans le domaine inférieur de cette plage.

Ainsi pour obtenir des dimères d'isocyanates aliphatiques, on  
30 chauffera le milieu réactionnel à une température supérieure à 100°C, avantageusement supérieure à 120°C, de préférence supérieure à 130°C et plus préférentiellement supérieure à 140°C, pour des durées inférieures à 12 heures, avantageusement inférieures à 8 heures et avantageusement supérieures à 30 minutes.

De manière générale les isocyanates monomères de départ que l'on cherche à dimériser consistent en tous types d'isocyanates, qu'ils soient aliphatiques, cycliques, ou aromatiques, comportant un groupe isocyanate ou plus. On préfère toutefois les diisocyanates et les triisocyanates. Parmi ceux-ci  
5 sont particulièrement préférés ceux de nature aliphatique.

Par isocyanates aliphatiques, on entend tous les composés dont les liaisons ouvertes (celles liant les atomes de carbone à une fonction isocyanate ou dérivée, notamment carbamate, biuret ou allophanate) sont portées par un carbone de configuration  $sp^3$ , y compris les isocyanates arylaliphatiques ou  
10 acycliques et/ou pouvant comporter un ou plusieurs hétérocycles. Ils comprennent de préférence moins de 30 atomes de carbone.

On peut citer en particulier les isocyanates comprenant un enchaînement (poly)méthylène comportant de 1 à 30, avantageusement de 2 à 12, de préférence de 4 à 8 motifs  $-CH_2-$ .

15 Il s'agit notamment des groupements tétraméthylène, hexaméthylène ou octaméthylène.

On peut également citer les isocyanates comportant un groupement consistant en un homologue ramifié de ceux-ci, notamment le groupement 2-méthyl pentylène.

20 On peut également citer les isocyanates comportant un groupement cycloalkyle ou arylène.

Sont notamment préférés les isocyanates monomères suivants :

- 1,6-hexaméthylène diisocyanate,
- 1,12-dodécane diisocyanate,
- 25 - cyclobutane 1,3-diisocyanate,
- cyclohexane 1,3 et/ou 1,4-diisocyanate,
- 1-isocyanato 3,3,5-triméthyl-5-diisocyanato-méthyl cyclohexane (isophorone diisocyanate), IPDI),
- 2,4 et/ou 2,6-hexahydrotolylène diisocyanate,
- 30 - hexahydro 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate,
- perhydro 2,4'- et/ou 4,4'-diphénylméthane diisocyanate,
- 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate,
- 2,4- et/ou 2,6-tolylène diisocyanate,
- diphénylméthane 2,4'- et/ou 4,4'-diisocyanate,

- triphénylméthane 4,4',4''-triisocyanate,
- 1,3-bisisocyanatométhyl cyclohexane,
- le norbornane diisocyanate (NBDI).

La durée de chauffage est avantageusement d'au plus 5 heures, et  
5 d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 30 minutes.

La réaction peut être effectuée en l'absence ou en présence d'un solvant. On préfère généralement la mettre en œuvre en l'absence de solvant.

Après élimination des monomères par distillation, on obtient du dimère sensiblement pur, notamment exempt de composés à motif isocyanurate.

10 Le procédé de l'invention peut être optimisé en chauffant le mélange réactionnel selon un gradient de température décroissant, afin de déplacer l'équilibre dimère/monomère(s) dans le sens de la formation du dimère.

On peut également, conformément au procédé de l'invention, préparer des isocyanates dimères de manière continue, en soutirant les  
15 monomères de départ n'ayant pas réagi et en les recyclant vers l'étape de dimérisation. On obtient ainsi des produits dimères purs, non colorés, sans additif ou catalyseur qui peuvent ensuite être :

- ajoutés à une composition d'isocyanates polyfonctionnels pure (c'est-à-dire ne contenant pas de monomères de départ), ou à une  
20 composition pour peinture ou revêtement, notamment de type polyuréthane, contenant au moins un diisocyanate ou un polyisocyanate et un composé comprenant une fonction réactive avec la ou les fonctions isocyanates de l'isocyanate, notamment un alcool ou un polyol, une amine primaire, secondaire, voire tertiaire, ou tout autre composé de ce type connu de l'homme du métier ;
- 25 - ajoutés à une composition d'isocyanates polyfonctionnels brute obtenue par polycondensation de monomères de départ et contenant des monomères n'ayant pas réagi pour former un mélange sur lequel est ensuite réalisée une réaction de polycondensation, polymérisation, oligomérisation, carbamatation, allophanatation, ou réticulation avec un composé comportant une  
30 fonction réactive avec la fonction isocyanate pour obtenir une composition contenant de l'isocyanate dimère et des composés de fonctionnalité supérieure à 2, de nature différente de la composition de départ, suivie d'une étape d'élimination des monomères.

Dans tous les cas de figure, le(s) monomère(s) entrant dans la structure du(des) dimère(s) peuvent être identiques ou différents du(des) monomère(s) utilisé(s) pour préparer la composition d'isocyanates polyfonctionnels.

5 Les dimères selon l'invention peuvent être obtenus à partir d'un seul monomère ou mélange de monomères différents. On peut également préparer le dimère à partir d'un ou plusieurs monomères pour obtenir un dimère qui sera un homodimère (dimère symétrique) dans le cas où il est obtenu à partir d'isocyanates monomères identiques ou un hétérodimère (dimère mixte) dans le  
10 cas contraire, et mélanger le dimère ainsi obtenu avec un ou plusieurs autres homodimères ou hétérodimères différents.

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux dans la mesure où il ne nécessite pas le recours à un catalyseur de dimérisation du type mentionné précédemment, notamment du type phosphine ou  
15 dialkylaminopyridine qui sont des composés généralement toxiques ou nocifs pour l'homme et présentent pour les phosphines en particulier, des risques d'inflammabilité.

Le procédé de l'invention permet en outre d'enchaîner plusieurs réactions tout en conduisant de manière économique à des compositions d'isocyanates polyfonctionnels de structures diverses et présentant une viscosité  
20 substantiellement plus basse en comparaison des mêmes compositions ne comportant pas d'isocyanate(s) dimère(s).

Grâce aux travaux des inventeurs, il a en outre pu être constaté que la réaction de dimérisation pouvait être favorisée lorsqu'on ajoute au milieu réactionnel un composé polyhydroxylé de formule générale I :  
25



dans laquelle :

R est un groupe hydrocarboné mono ou n- valent ayant de 1 à 30, avantagement de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6, plus  
30 préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et des atomes d'hydrogène dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogène, avantagement léger (O,S), et peut porter 1 à 3 groupes OH, R étant avantagement un groupe choisi parmi un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

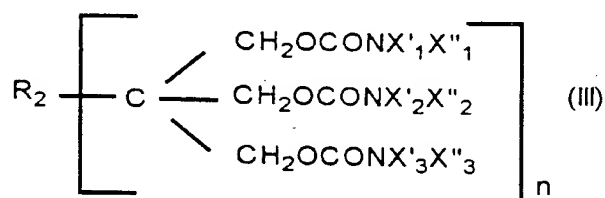
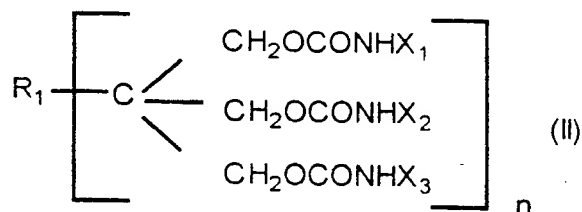
pouvant être interrompu par un atome d'oxygène ou de soufre et/ou éventuellement substitué par 1 à 3 groupes OH, ou un reste issu de réactions de silylation du pentaérythritol,

R étant de préférence un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un groupe OH, ou un groupe éthyle ou hydroxyméthyle,

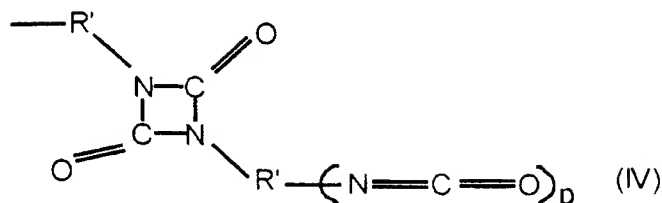
n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou des produits issus du composé de formule générale I par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate de préférence aliphatique.

Les produits issus du composé de formule générale I définis ci-dessus peuvent en particulier répondre aux formules II et/ou III suivantes:



dans lesquels un ou plusieurs de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> représente des groupes R'-(N=C=O)<sub>p</sub> dans lesquels R' identiques ou différents sont des groupes aliphatiques p valents, c'est-à-dire dont les liaisons ouvertes (celles liant les atomes de carbone à une fonction isocyanate ou dérivée, notamment carbamate, biuret ou allophanate) sont portées par un carbone de configuration sp<sup>3</sup>, y compris des groupes arylaliphatiques ou acycliques et/ou pouvant comporter des hétérocycles et/ou en particulier lorsque p = 0, des groupes carbamate, biuret et/ou isocyanurate, R' comportant de préférence de 3 à 30 atomes de carbone, et p est un nombre entier, variant suivant le degré de polymérisation du mélange réactionnel, en général compris entre 0 et 5, avantageusement égal à 1 ou 2, de préférence égal à 1, auquel cas R' est un groupe divalent tel que défini ci-dessus, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule

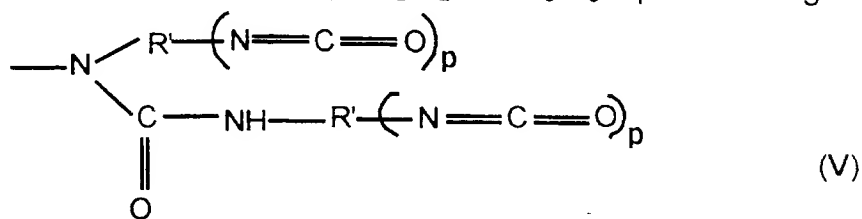


$R'$  et  $p$  étant tels que définis ci-dessus,

R<sub>1</sub> étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H, X<sub>1</sub> étant tel que défini ci-dessus.

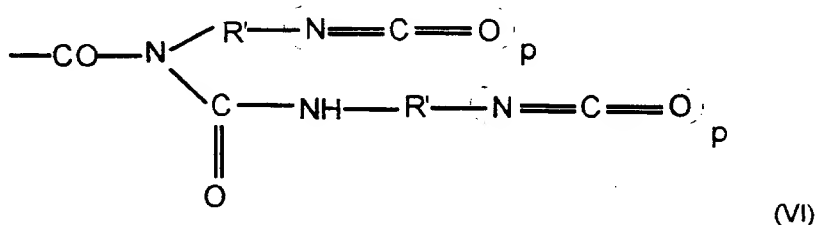
$n$  est un nombre entier allant de 1 à 3; et

- l'un au moins de  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe



R' étant tel que défini précédemment, les autres représentant un groupe  $\text{NX}_1\text{H}$  ou  $\text{NX}_1$ -silyle avec  $\text{X}_1$  tel que défini précédemment, le groupe silyle provenant le cas échéant de la destruction du catalyseur de type silazane notamment tel que défini dans EP 89297 et

R<sub>2</sub> étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H ou



$R'$  étant tel que défini ci-dessus, et

$n$  est un nombre entier allant de 1 à 3.

La nature de R' est indifférente, celui-ci n'intervenant pas dans la réaction de polymérisation. De manière générale R' est le groupe hydrocarboné d'un isocyanate tel que défini ci-dessus pour les isocyanates monomères de départ. Pour des raisons pratiques, on préfère toutefois des groupes R' ayant de 1 à 30 atomes de carbone.



De préférence, R' est un groupe tel que défini ci-dessus divalent avec p égal à 1.

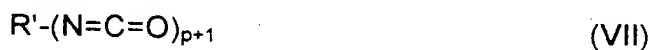
On peut citer notamment les groupes divalents hexaméthylène, tétraméthylène, norbornylène, bis-cyclohexylèneméthane, et le radical divalent  
5 dérivé de l'IPDI.

Lorsqu'il est ajouté au milieu réactionnel, le composé de formule générale I permet la préparation, avec une sélectivité élevée, d'isocyanates dimères à motif uretidine dione à partir d'isocyanates monomères, notamment de diisocyanates, le taux de conversion des fonctions isocyanates étant  
10 avantageusement d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 %.

Les composés de formule générale I, II et/ou III peuvent être également utilisés comme prépolymères.

En outre les composés de formule générale I, II et/ou III, avantageusement II ou III, de préférence III, ont une fonction de stabilisation des  
15 isocyanates dimères.

Les composés de formule générale II et III peuvent être et sont en général obtenus par réaction du composé de formule générale I avec un isocyanate de formule générale VII :



20 dans laquelle R' et p sont tels que définis ci-dessus

Notamment le groupe R' est le groupe hydrocarboné dérivé d'un isocyanate, notamment un di- et/ou triisocyanate, de préférence aliphatique tel que défini précédemment.

En effet, les inventeurs auteurs de la présente invention ont  
25 constaté que lorsqu'un composé de formule générale I telle que définie ci-dessus était mis à réagir avec un isocyanate, il se formait en règle générale une certaine proportion de composés de formule générale II et/ou III telle que définies ci-dessus, lesquels favorisent à leur tour la réaction de dimérisation des diisocyanates de départ.

30 Les composés de formule générale I et/ou II, et/ou III sont utilisés en quantité efficace à activité stabilisatrice et de préférence avec un rapport fonctions isocyanates/fonctions hydroxy supérieur à 4, de préférence supérieur à 20.

Avantageusement, on utilise comme composé polyhydroxylé de formule générale I le pentaérythritol ou le triméthylolpropane, et comme composé de formule générale II et/ou III les carbamates et/ou allophanates correspondants obtenus par réaction du pentaérythritol ou du triméthylolpropane avec un isocyanate, notamment un diisocyanate, avantageusement l'HDI.

On connaissait de US 5 115 071 l'utilisation de composés polyhydroxylés, notamment du triméthylolpropane pour la préparation de prépolymères par polycondensation avec des diisocyanates aliphatiques à une température comprise entre 0 et 120°C. Cependant, ce document ne fait pas mention de la production de dimères. En outre, il indique tout particulièrement que l'homme de l'art prendra les précautions nécessaires pour que les produits obtenus soient exempts de produits parasites tels que allophanates, oligomères et autres produits.

Au contraire, les inventeurs auteurs de la présente invention ont trouvé que, dans les conditions d'utilisation d'un composé polyhydroxylé de formule générale I tel que défini précédemment, selon la présente invention, pour la production de dimères formés par condensation de deux isocyanates de départ, il se formait une certaine quantité de composés allophanates.

Le pentaérythritol est particulièrement préféré, parce que, surtout lorsqu'il est sous forme allophanate, il permet d'obtenir des fonctionnalités élevées (qui peuvent atteindre 8 et plus) avec une viscosité réduite.

Quand on l'utilise dans ce but, il est souhaitable que sa concentration dans le mélange réactionnel soit d'au moins 10 %, avantageusement d'au moins 20 % et d'au plus 90 %, avantageusement 80 % en masse par rapport à la masse du mélange réactionnel.

Pour certaines applications, notamment lorsque la diminution de viscosité doit être importante, on préfère toutefois éviter l'utilisation d'un composé de formule générale I à III tel que défini ci-dessous.

Lorsque l'on met en œuvre un composé polyhydroxylé de formule générale I ainsi que des carbamates de formule générale II et des allophanates de formule générale III de l'invention, il est avantageux d'opérer à une température supérieure à 110° C et de préférence supérieure à 130°C, et de préférence d'au plus 180° C, et une durée de réaction comprise entre 1 heure et 1 journée, la température de réaction étant choisie avantageusement de façon à

être supérieure à la température de dissolution, le cas échéant, du polyol de formule générale I ou le cas échéant des composés de formule générale II et III, la température de dissolution étant la température à laquelle est dissous au moins 1 g/l de réactif par composition isocyanate.

5 Les composés de formule générale I, II ou III peuvent être ajoutés tels quels dans le milieu réactionnel comprenant les isocyanates monomères, semblables ou différents, de préférence en l'absence de solvants, ou être fixés (y compris par adsorption) à un support, notamment une résine.

10 Dans le cas où on ajoute un composé de formule I, les composés de formule générale II et/ou III peuvent se former spontanément au bout d'un temps de réaction suffisant.

Il est également possible d'ajouter au milieu réactionnel un composé de formule générale II et/ou un composé de formule générale III.

15 Un autre objet de l'invention est constitué par des procédés de préparation de compositions d'isocyanates polyfonctionnels mettant en oeuvre dans une de leurs étapes le procédé de préparation de dimères isocyanates selon l'invention.

20 Ainsi, dans une première variante, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité, comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

25 i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

30 ii) on fait réagir le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

Avantageusement, on ajoute un composé de formule générale I à l'étape i).

Selon une seconde variante, l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère, à motif urétidine dione, à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères, comprenant les étapes suivantes:

i) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température d'au moins 80°C, avantageusement d'au moins 120°C, de préférence d'au moins 130°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

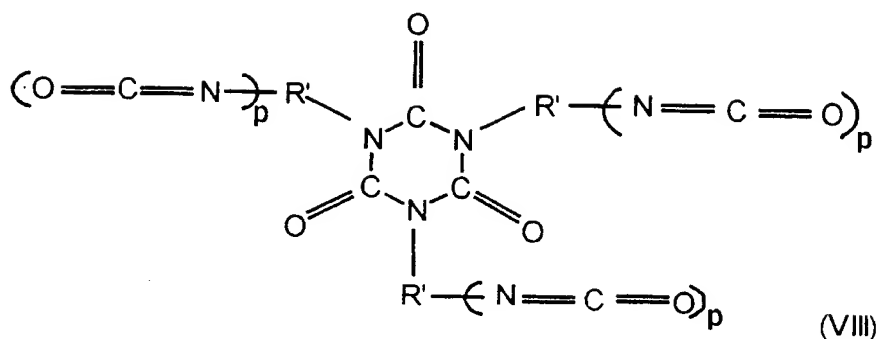
iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition polyisocyanate de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

Si on souhaite ajouter un composé de formule générale I telle que définie précédemment, il est préférable de l'ajouter à l'étape ii) ou i).

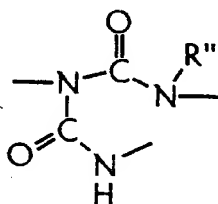
Lorsque les monomères de départ sont des isocyanates de formule générale VII telle que définie précédemment, on obtient notamment :

- par cyclotrimérisation, des trimères à cycle isocyanurate de formule générale VIII :



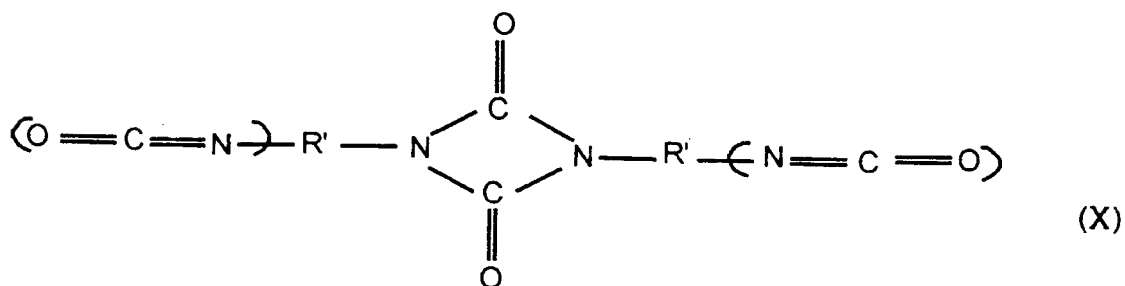
dans laquelle les R' et p semblables ou différents sont tels que définis précédemment, p étant de préférence égal à 1,

- par biurétisation des composés à motif biuret, le motif biuret étant représenté par la formule générale IX suivante :



avec R'' représentant H ou un reste hydrocarboné

- et des dimères à cycle uretidine dione de formule générale X :



dans laquelle R' et p semblables ou différents sont tels que définis précédemment.

La synthèse du trimère à motif isocyanurate peut être faite de toute manière connue par l'homme de métier, mais une mention particulière doit être faite des procédés qui utilisent les alcools, notamment comme co-catalyseurs (voir en particulier les techniques visées par la demande FR 2 613 363 et dans

les documents qui y sont cités, notamment le brevet US 4 324 879). Dans ce cas, on peut certes utiliser les composés de formule générale I, II et/ou III simultanément avec le catalyseur de trimérisation. Cette manière n'est toutefois pas très heureuse dans la mesure où il y a un risque que le dimère formé soit transformé par ledit catalyseur en trimère. Aussi est-il préféré de n'ajouter le composé de formule générale I, II et/ou III selon l'invention qu'après destruction dudit catalyseur de trimérisation. Dans le cas du procédé décrit notamment dans la demande de brevet EP 89 297, on utilise toutefois avantageusement les composés de formule I, II, voire III pour détruire le catalyseur de trimérisation. On peut alors utiliser les alcools et/ou les carbamates qui en sont issus comme agent de destruction du composé du catalyseur qui alors silyle une partie des fonctions alcools du composé de formule générale I, II, voire III selon l'invention et/ou des carbamates qui en sont issus.

Si l'on souhaite préparer des trimères à fonction isocyanurate, à partir notamment de diisocyanates monomères, on stoppe la réaction de trimérisation lorsque le taux souhaité de conversion des diisocyanates monomères, essentiellement en trimères, est obtenu et on ajoute au milieu réactionnel tel que défini précédemment le(s) composé(s) de formule générale I et/ou II et/ou III de l'invention.

Les inventeurs ont en outre déterminé que lorsque le catalyseur de trimérisation mis en œuvre était un disilazane ou un dérivé aminosilylé, par exemple de l'hexaméthylidisilazane, celui-ci était détruit par simple addition d'un composé polyhydroxylé de formule générale I de l'invention, en particulier lorsque celui-ci est du pentaérythritol.

Ainsi, après addition des composés de formule I et /ou II et/ou III de l'invention, la réaction est conduite jusqu'à obtention de la viscosité souhaitée correspondant à un taux de dimères déterminé, ou plus généralement jusqu'à obtention du taux de dimères souhaité.

La réaction selon la présente invention présente une caractéristique unique par rapport aux autres réactions de dimérisation, qui est de présenter une très faible production de trimères.

Ainsi, pour la préparation de mélanges de dimères et trimères de l'HDI selon les deux variantes exposées ci-dessus, la réaction est avantageusement effectuée pendant une durée d'environ 1 h 30 à une

température d'environ 150°C, de sorte que le rapport dimères/trimères est d'environ 1/6 à 1/3.

En fin de réaction, on retrouve dans le milieu réactionnel, des polyisocyanates dimères de formule générale X, éventuellement des trimères de formule générale VIII et/ou des biurets, en particulier lorsque la dimérisation est conduite à partir d'un milieu réactionnel comprenant des polyisocyanates trimères de formule générale VIII et/ou des biurets, des carbamates, notamment des carbamates de formule générale II formés entre les composés hydroxylés de formule générale I de l'invention et les diisocyanates monomères de formule générale II et/ou des allophanates de formule générale III, notamment des allophanates formés entre ledit composé polyhydroxylé de formule générale I et les diisocyanates monomères de formule générale II.

La composition ainsi formée étant en outre caractérisée en ce qu'elle est exempte de catalyseur de dimérisation, notamment de type phosphine, aminopyridine, phosphoramidate, (notamment hexaméthyl phosphoramidate), organométallique et amine tertiaire.

La composition selon l'invention comprend de préférence des composés de formule II dans laquelle tous les groupes  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représentent  $-R'-N=C=O$  avec  $R'$  identiques ou différents, et/ou des composés dans lesquels un seul ou deux de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représente le groupe de formule générale IV, les autres étant  $-R'-N=C=O$ , avec  $R'$  identique ou différent.

De préférence, dans les composés de formule III, un seul des groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe de formule V, les autres représentant le groupe  $NX_1H$ ,  $X_1$  étant tel que défini ci-dessus.

Les produits obtenus après élimination des monomères de départ sont de viscosité réduite.

Par "viscosité réduite" au sens de la présente invention, on entend des compositions (poly)isocyanates comprenant un dimère à cycle urétidine-dione présentant une viscosité à 25°C abaissée d'au moins 20 %, avantageusement d'au moins 30 %, de préférence d'au moins 50 % par rapport à la même composition polyisocyanate ne comprenant pas d'isocyanate dimère comme mentionné ci-dessus.

Les compositions isocyanates polyfonctionnelles de l'invention se caractérisent ainsi par le fait qu'elles contiennent au moins un polyisocyanate de

fonctionnalité supérieure à deux et un dimère isocyanate à cycle uretidine dione, possédant au moins deux fonctions isocyanates, ce dernier étant obtenu par une réaction thermique en l'absence de catalyseur spécifique de dimérisation, éventuellement en présence d'un composé de formule générale I, II et/ou III.

5 Dans les compositions de l'invention, on constate par ailleurs que la quantité de dimère formé est en équilibre avec les autres molécules polyisocyanates de la composition. La composition isocyanate est donc stable au cours du temps et ne nécessite pas de rectification régulière pour éliminer les monomères qui seraient formés par dissociation du dimère.

10 En particulier, la stabilité est d'autant meilleure que les conditions suivantes sont respectées pour la composition :

- motifs dimères vrais total des fonctions isocyanates  $\leq 30 \%$

Avantageusement ce rapport est inférieur à 15 %, de préférence inférieur à 12 % (masse/masse).

15 Il est de préférence supérieur à 3,5 %, avantageusement 5 % dans le cas des isocyanurates.

Les dimères vrais sont les composés de formule générale X ci-dessus.

20 L'intérêt des procédés de préparation de compositions d'isocyanates polyfonctionnels de l'invention réside également en ce qu'ils ne nécessitent qu'une seule opération d'élimination des monomères de départ, pour obtenir une composition d'isocyanates polyfonctionnels de basse viscosité.

25 Un autre avantage du procédé de l'invention est qu'il permet d'augmenter le taux de transformation des monomères pour des viscosités relativement faibles.

De manière typique, pour un taux de transformation de 53%, la viscosité d'une composition comprenant 37 % de trimères vrais d'HDI (à un seul cycle isocyanurate) et 6,6% de dimères vrais (à un seul cycle urétidinedione) d'HDI est de 4694 mPa.s à 25°C, avec une fonctionnalité moyenne de 3,7.

30 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des produits de plus haute fonctionnalité avec des taux de transformation des monomères élevés tout en gardant des viscosités réduites.



Le taux de transformation (après trimérisation et dimérisation) peut notamment être compris après distillation entre 35 et 55 de préférence 40 et 50 %.

Grâce à l'invention, on peut ajouter au mélange réactionnel issu du procédé de dimérisation selon l'invention un alcool, notamment un polyol, de préférence de formule générale I, ou autre composé possédant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate et enchaîner une réaction de condensation avec ce composé, notamment une réaction de carbamatation et/ou d'allophanatation sans détruire le dimère.

Or comme évoqué précédemment, l'homme du métier se serait attendu à ce que se produise une scission du cycle urétidine-dione en deux molécules isocyanates capables de réagir avec des réactifs divers ; le fait que le dimère reste stable dans ces conditions est tout à fait surprenant, notamment après réaction avec un alcool et distillation sous vide.

L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé monomère comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate, réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation, éventuellement en présence d'un composé de formule générale I, II et/ou III à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement à au moins 80°C, de préférence à au moins 120°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement à au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi et un composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, éventuellement en présence d'un catalyseur ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les isocyanates monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins une autre fonction dérivée de la fonction isocyanate.

Par "fonction isocyanate dérivée", on entend notamment les fonctions suivantes: carbamate, urée, biuret, uréthane, urétine dione, isocyanate masquée et allophanate.

Le composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate peut être notamment un composé de formule générale II ou III, telle que définie précédemment, auquel cas le composé ajouté à l'étape i) est un composé de formule générale I telle que définie ci-dessus.

Lorsque l'on souhaite une composition finale de prépolymères, préférentiellement de type polyuréthane, il est particulièrement avantageux, pour abaisser la viscosité du mélange, d'ajouter, au stade de la dimérisation, au milieu réactionnel contenant les monomères de départ, outre éventuellement le composé de formule générale I et/ou les composés qui en dérivent, un composé allongeur de chaîne portant au moins deux fonctionnalités, notamment un composé de nature monomérique, oligomérique et/ou polymérique de type diol, diamine ou dicarboxylique.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione et au moins un composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir les monomères isocyanates avec un composé comprenant au moins une fonction différente d'une fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur ;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement au moins 80°C, de préférence au moins 120°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanate comprenant au moins un polyisocyanate dimère et au moins un composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate.

Les réactions des étapes respectivement ii) et i) qui viennent d'être décrites ci-dessus pour les deux variantes du procédé selon l'invention consistent avantageusement en réactions de carbamatation, allophanatation, création d'une fonction urée, biuret, uréthane, isocyanate masquée et toute autre fonction dérivée de la fonction isocyanate obtenue par réaction de la fonction isocyanate avec une fonction réactive, avantageusement de nature nucléophile.

Les composés possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate sont notamment de formules générales II et III décrites ci-dessus.

Les réactions mentionnées ci-dessus peuvent également avoir lieu simultanément suivant le ou les composés réactifs nucléophiles et les conditions réactionnelles mises en œuvre.

Parmi les procédés préférés de préparation d'une composition d'isocyanates comprenant outre un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, un composé isocyanate dérivé, on peut citer en particulier les procédés de préparation de biurets par réaction dans l'étape ii), le cas échéant i) des monomères isocyanates avec eux-mêmes en présence d'eau.

Des compositions obtenues par un tel procédé contenant au moins un composé biuret et au moins un composé urétidine-dione sont nouvelles et constituent un autre objet de l'invention.

Ces compositions contiennent avantageusement 3 %, de préférence au moins 10 %, de manière encore plus préférée au moins 20 %, en poids de biuret.

Les compositions selon l'invention ne contiennent que peu ou pas de solvant, au plus 40 % en masse par rapport à la masse totale de la composition, avantageusement au plus 25 %, de préférence moins de 10 %, de manière encore plus préférée moins de 5%, voir moins de 1 % en masse. On préfère en tout état de cause les compositions exemptes de solvant.

En outre, parallèlement aux réactions aboutissant à un composé comportant au moins une fonction isocyanate dérivée, on peut également avoir une réaction de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation des monomères présents dans le mélange réactionnel. La réaction est alors effectuée dans des conditions appropriées en présence d'un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation.

Les compositions ainsi obtenues après élimination des monomères isocyanates et autre(s) composé(s) volatil(s) comprenant une fonction réactive avec la fonction isocyanate présentent également une viscosité abaissée du fait de la présence de l'isocyanate dimère qui joue le rôle de diluant réactif.

Le procédé de l'invention peut être adapté aux divers polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou aromatiques ou au mélange de ces divers isocyanates de départ qui peuvent être mono- à polyfonctionnels, mais de préférence difonctionnels (à savoir comportant deux fonctions isocyanates).

Si l'on recherche des compositions de très basse viscosité, on préférera les diisocyanates à chaîne aliphatique présentant des séquences polyméthylène faiblement ramifiées, de préférence non cycliques. Ces monomères représentent au moins la moitié, avantageusement les 2/3, de préférence la totalité en masse des monomères utilisés.

Les isocyanates de départ peuvent comporter d'autres fonctions de préférence ne présentant pas d'hydrogène réactif, notamment des fonctions carbamate, allophanate, urée, biuret, ester, amide, alkoxysilane, isocyanate masquée, etc.

En général, si les monomères de départ n'ont pas été totalement transformés en dimère et, le cas échéant, en un autre polyisocyanate, l'excès de monomères est éliminé par un processus connu de l'homme de l'art tel que, dévolatilisation, distillation sous vide ou selon un processus d'extraction par un gaz à l'état critique ou supercritique tel que décrit dans FR 2 604 433. La température d'élimination du monomère est dépendante du processus mis en jeu et de la température de tension de vapeur de l'isocyanate de départ.

La composition finale comprendra généralement moins de 1 %, avantageusement moins de 0,5 % en masse de monomères par rapport à la masse totale de la composition.

De plus, lorsque le dimère obtenu selon l'invention est porteur de fonctions isocyanates libres, il peut alors subir les mêmes transformations que l'isocyanate monomère parent ou que les autres polyisocyanates porteurs de fonctions isocyanates. Ainsi, les fonctions isocyanates du dimère obtenu sans catalyseur peuvent être transformées comme les autres fonctions isocyanates en fonctions carbamates, allophanates, urées, biurets, etc, en fonction des réactions mises en œuvre sur le mélange d'isocyanates. L'excès d'isocyanate monomère parent est ensuite éliminé selon un processus précédemment cité.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un composé de formule générale I et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate notamment aliphatique, pour la préparation d'isocyanates dimères à partir d'isocyanates monomères notamment aliphatiques, avec un taux de conversion d'au moins 2 %, avantageusement au moins 3%, de préférence au moins 4 % des fonctions isocyanates de départ en fonctions urétidine dione.

Les produits en question issus du composé de formule générale I sont notamment les composés de formule générale II et/ou III tels que définis précédemment.

Certains composés obtenus dans la mise en œuvre du procédé de l'invention sont nouveaux et constituent également un objet de celle-ci.

Ils peuvent être obtenus de manière intermédiaire ou être retrouvés dans le produit réactionnel fini.

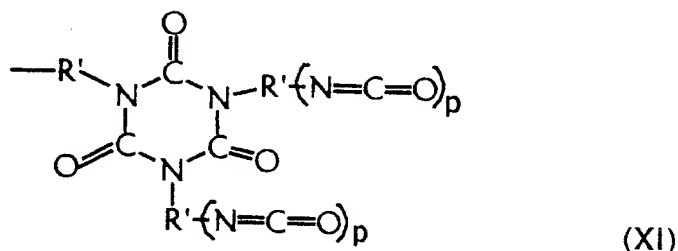
Un premier groupe de ces composés est celui de formule générale III telle que définie ci-dessus dans laquelle au moins un des groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe de formule V telle que définie précédemment, les autres représentant un groupe  $NX_1H$  avec  $X_1$ ,  $X'_1X''_1$ ,  $X'_2X''_2$ ,  $X'_3X''_3$  définis tels que précédemment et  $R^1$  tel que défini précédemment à savoir représentant un groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CO- $NX_1H$  ou un groupe de formule V, telle que définie précédemment.

Avantageusement p est égal à 1 et le composé de formule générale III porte un, deux, trois ou quatre groupes allophanates.

Avantageusement R est un groupe  $(CH_2)_n$  avec n variant de 2 à 8, un groupe norbornyle, cyclohexylméthyle ou 3,3,5-triméthyl cyclohexyl méthyle.

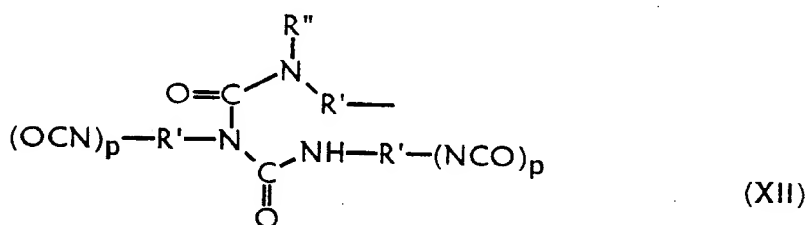
Un second groupe de composés selon l'invention est celui de formule générale III telle que définie précédemment dans laquelle

- les groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  sont choisis parmi un groupe de formule générale  $NX_1H$ , un groupe de formule générale V telle que définie précédemment, un groupe urétidine dione de formule IV, un groupe isocyanurate de formule XI



$R'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment.

- un groupe biuret de formule XII



avec  $R''$  représentant H ou un reste hydrocarboné

- $R'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment et  $R_2$  représente le groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe choisi parmi  $\text{CONHX}_1H$ , un groupe de formule VI, un groupe de formule VI, un groupe de formule  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule IV),  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule XI) et  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule XII)

sous réserve que les composés comportent au moins un groupe carbamate de formule  $NX_1H$ , respectivement  $\text{CONHX}_1H$  et/ou allophanate de formule V, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule V) et au moins un groupe choisi parmi le groupe urétidine dione de formule générale IV, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule générale IV), un groupe isocyanurate de formule générale XI, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule générale XI) et un groupe biuret de formule générale XII, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule générale XIII).

Avantageusement, p représente 1 (les monomères de départ sont des diisocyanates).

On préfère également les composés dans lesquels R<sub>1</sub> représente le groupe CH<sub>2</sub>OH.

5            Parmi les composés préférés selon l'invention, on préfère en particulier les dérivés du pentaérythritol comprenant un, deux, trois ou quatre groupes allophanates, et trois, deux, un ou aucun groupe carbamate.

10            Un autre groupe avantageux est celui constitué par les dérivés du pentaérythritol comportant un groupe urétidine dione, les trois autres groupes OH étant substitués par des groupes carbamate et/ou allophanate (notamment ceux comportant deux groupes carbamate et un groupe allophanate.

On peut citer également les composés correspondant dans lesquels le groupement urétidine dione est remplacé par un groupement isocyanurate et/ou biuret.

15            Les homologues correspondants du triméthylolpropane constituent également un groupe de composés avantageux au sens de la présente invention.

20            L'invention n'est pas limitée aux composés de basse viscosité liquides, mais peut conduire à des compositions en poudre si les isocyanates monomères de départ sont choisis judicieusement. Ainsi, si on prend des diisocyanates cycloaliphatiques, on peut obtenir des mélanges comportant au moins un composé à fonction dimère et un composé issu de la transformation de l'isocyanate parent monomère en excès qui, après élimination des composés monomères en excès selon un processus adéquatement choisi et décrit ci-

25            dessus, permet d'obtenir des compositions en poudre.

30            Les compositions isocyanates de l'invention se caractérisent par le fait qu'elles contiennent au moins un composé issu de la transformation d'un dimère obtenu selon le procédé de l'invention et d'au moins un composé issu de la transformation d'un isocyanate ne possédant pas de fonctions dimère, ces composés pouvant éventuellement être des polyisocyanates dont les fonctions sont bloquées par des groupes protecteurs de nature différente ou identique, pouvant subir ensuite une réaction de transformation selon un processus physique (effet thermique) ou chimique ou actinique ("UV curing", "electron beam curing", infra-rouge).

L'invention a notamment pour objet une composition comprenant au moins un composé de formule générale X telle que définie ci-dessus et au moins un composé de formule générale II telle que définie ci-dessus et/ou au moins un composé de formule générale III telle que définie ci-dessus.

5 La composition selon l'invention comprend également de manière avantageuse un composé de formule VIII telle que définie ci-dessus.

Ces produits peuvent servir à la préparation de peintures en poudre ou de compositions de revêtements en poudre ou toute autre application mettant en jeu lesdites compositions de l'invention issues du procédé décrit.

10 Les compositions obtenues selon le procédé et issues de mélanges d'isocyanates aliphatiques et d'isocyanates cycloaliphatiques pouvant conduire à des poudres sont également un objet de l'invention.

De même, les mélanges polyuréthannes contenant au moins un composé porteur d'une fonction dimère obtenu selon le procédé décrit, éventuellement en poudre, font partie de l'invention.

Les polyisocyanates obtenus par le procédé de l'invention sont avantageusement utilisés comme durcisseurs pour la préparation de revêtements, en particulier de peintures et vernis polyuréthannes par réaction des polyisocyanates avec un polyol.

20 A cet effet tous types de polyols conviennent.

De manière surprenante on a toutefois constaté que certains polyols apportaient des avantages appréciables lorsqu'ils étaient mis à réagir avec des polyisocyanates obtenus conformément à la présente invention.

Ces polyols peuvent être de nature acrylique ou polyester.

25 Lorsqu'on utilise un polyol de nature acrylique, on préfère que celui-ci réponde aux conditions suivantes pour un extrait sec (ES) compris entre 75-80%, en poids.

- Mw (poids moléculaire moyen en poids) non supérieur à 10000, avantageusement non supérieur à 5000, de préférence non supérieur à 2000.

30 On préfère Mw inférieur à 10000 avantageusement inférieur à 5000, de préférence inférieur à 2000.

- Mn (poids moléculaire moyen en nombre) non supérieur à 5000, avantageusement non supérieur à 3000, de préférence non supérieur à 800.



On préfère  $M_n$  inférieur à 5000, avantageusement inférieur à 3000, de préférence inférieur à 800.

-  $M_w/M_n$  (rapport de dispersité) non supérieur à 5, avantageusement non supérieur à 3, de préférence non supérieur à 2.

5 On préfère  $M_w/M_n$  inférieur à 5, avantageusement inférieur à 3 de préférence inférieur à 2.

- nombre d'OH/molécule supérieur ou égal à 2, avantageusement supérieur à 2.

Pour plus de détail, on peut se rapporter à la norme ASTM-E222.

10 Les  $M_n$  et  $M_w$  sont obtenus avantageusement par chromatographie d'exclusion perméation sur gel en prenant le styrène comme étalon.

On préfère des polyols obtenus par polymérisation d'hydroxy-alkyl(meth)acrylates, notamment hydroxyéthyl(meth)acrylate et hydroxypropyl(meth)acrylates.

15 Sont tout particulièrement préférées les résines commercialisées sous les dénominations JONCRYL SCX 922 (Johnson Polymers) et SYNOCURE 866 SD (Cray valley).

Lorsque les polyols sont de nature polyester on préfère ceux ayant 100 % d'ES et une viscosité non supérieure à 10000 mPa.s, avantageusement  
20 non supérieure à 5000 mPa.s, de préférence non supérieure à 1000 Pa.s, dont le  $M_w$  est généralement compris entre 250 et 8000.

Pour obtenir une viscosité satisfaisante, il est également possible d'ajouter au polyol avant ou après mélange avec le polyisocyanate un solvant réactif (autre qu'un dimère vrai).

25 Avantageusement on utilise une quantité de diluant réactif non supérieure à 30%, avantageusement non supérieure à 20 %, de préférence non supérieure à 10% en masse par rapport à la masse sèche du polyol.

Des avantages considérables en termes de propriétés du revêtement final sont déjà obtenus pour une quantité de solvant réactif inférieur à  
30 10 % en poids. Ces propriétés notamment la vitesse de séchage, la dureté du revêtement et la résistance aux chocs sont encore excellentes lorsque la quantité de solvant réactif est abaissée y compris en l'absence de solvant réactif.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions pour application simultanée ou successive comprenant :

- un polyisocyanate obtenu par le procédé de l'invention, et
- un polyol tel que défini ci-dessus.

Les compositions obtenues par le procédé de l'invention peuvent être utilisées dans des formulations aqueuses de revêtement, en étant mises en suspension, en émulsion ou en dispersion, ou solubilisées par le greffage d'agents hydrophiles ou par addition de composés tensioactifs.

Les compositions de l'invention peuvent subir une réaction de masquage temporaire partielle ou totale des fonctions isocyanates avec un ou un mélange d'agents de masquage.

Les fonctions isocyanates peuvent ensuite être restaurées par application d'un processus physicochimique tel que l'augmentation de la température ou transformées ou polymérisées par application d'un processus physicochimique tel qu'un rayonnement ultra-violet.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de suspensions.

Elles peuvent comprendre outre les composants décrits ci-dessous:

- éventuellement un ou plusieurs composé(s), minéral(aux) ou organique(s) présentant une fonction de pigmentation, de charge, un agent matant, ou tout autre additif destiné à faciliter l'application du revêtement ou à améliorer les propriétés du revêtement, telle que par exemple un agent d'étalement, un agent "cicatrisant", etc...

- éventuellement, un ou des catalyseurs,
- éventuellement un ou des agents de surface permettant une amélioration de la mise en oeuvre de la formulation tels que, par exemple, un agent doué de propriété tensioactive, un agent anti-mousse, un solvant, une solution aqueuse dont le pH est éventuellement ajusté.

Ces compositions ont des applications dans divers domaines, tels que les revêtements, mousses, enduits, matériaux de construction adhésifs, colles, industrie du vêtement, des cosmétiques, applications médicales ou agrochimiques, formulations de principes dits actifs, etc.

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

Sauf indications contraires, les pourcentages sont donnés en poids.

**EXEMPLE 1 :**

**Cinétique de formation du dimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) par chauffage à 140°C.**

5 Dans un réacteur de 500 ml, muni d'un réfrigérant et chauffé par un bain d'huile, on introduit sous agitation 300 g d'HDI.

On porte le milieu réactionnel à 140°C et on mesure le dimère d'HDI formé après 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures.

Les résultats sont rapportés au tableau ci-dessous :

10

Espèce	1 heure (%)	2 heures (%)	3 heures (%)	4 heures (%)	5 heures (%)	6 heures (%)
HDI	97,8	96,7	95,6	94,7	94,1	93,4
Dimère	1,5	2,5	3,4	4,1	4,7	5,1
Biuret	0,5	0,6	0,7	0,9	0,9	1,1
Lourds	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4

**EXEMPLE 2 :**

15 **Cinétique de formation du dimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) par chauffage à 150°C.**

Dans un réacteur double enveloppe de 0,5 l chauffé au moyen d'un bain Huber avec une régulation de température au moyen d'une sonde externe, on introduit sous agitation 350 g d'HDI. On chauffe le mélange réactionnel à 150°C et on effectue des prélèvements à 2 heures 30, 5 heures et 7 heures 30.

20

Le dimère est dosé en IR (infra-rouges). Les résultats sont les suivants :

Tableau 1 :

Temps de réaction	Quantité de dimère HDI (en %)
Départ	0,08
2 heures 30	4,6
5 heures	5,8
7 heures 30	6,2

**EXEMPLE 3 :**

5

**Cinétique de formation du dimère d'HDI à 160°C.**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 300 g d'HDI et que le milieu réactionnel est porté à la température de 160°C. On dose l'HDI dimère à 30 minutes, 1 heure, 1 heure 30, deux heures, deux heures 30 et trois heures.

10

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après :

Tableau 2 :

Départ	% d'HDI dimère obtenu	HDI résiduel (%)	Biuret (%)	Lourds
30 minutes	2,4	97,3	0,3	-
1 heure	3,5	95,8	0,5	0,2
1 heure 30	4,2	95,0	0,6	0,2
2 heures	4,4	94,6	0,7	0,3
2 heures 30	4,6	94,3	0,8	0,3
3 heures	4,8	93,9	0,9	0,4

15

**EXEMPLE 4 :****Préparation d'une composition d'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT) comprenant de l'HDI dimère**

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une colonne réfrigérante et chauffé au moyen d'un bain d'huile, on introduit sous agitation 1 000 g d'HDI.

Le milieu réactionnel est chauffé pendant 1 heure 30 à 160°C. On ajoute ensuite 10 g (1 % en poids) d'HMDZ (hexaméthylsilazane). Le milieu réactionnel est chauffé pendant 30 minutes à 140°C puis refroidi. Lorsque la température atteint 88°C, 5,5 g de n-butanol sont ajoutés. Après une heure de réaction, le produit est purifié par distillation sous vide. On obtient les résultats suivants :

Tableau 3 :

Espèces	Chauffage 1 H 30 à 160°C	Trimérisation HMDZ, blocage butanol	Distillation (résidus)	Distillation (produit récupéré)
HDI	95,2 %	76,0 %	94,1 %	0,5 %
Monocarbamate de butyle	-	0,9 %	1,1 %	0,8 %
Dimère	4,3 %	3,7 %	1,0 %	14,2 %
Trimère	0,5 % *	13,2 %	2,7 %	56,3 %
Bis-trimère		4,6 %	0,9 %	20,6 %
Lourds		1,6 %	0,2 %	7,6 %

\* Pour l'échantillon de départ, les 0,5 % correspondent à du biuret majoritaire et du bis-dimère.

Les lourds sont comptabilisés en tris-trimère. Le massif bis-trimère (composé majoritaire) comprend des tétramères (trimère-dimère) et de l'imino-trimère.

La composition résultante présente une viscosité à 25°C de 509 cps (509 mPa.s).

### **EXEMPLE 5 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate à base trimère isocyanurate de HDI et de dimère de HDI.**

Dans un réacteur on charge 1000 g de HDI, on chauffe 3 heures sous agitation à 150°C pour former le dimère sans catalyseur de dimérisation. Le TT (taux de transformation) en HDI mesuré par dosage des fonctions isocyanates est de 5,1 %. La température du milieu réactionnel est diminuée à 130°C et 10 g d'hexaméthylsilazane sont ajoutés au milieu réactionnel. La température du milieu réactionnel est alors portée à 140°C. La réaction de trimérisation est

réalisée pendant 1 h 50. Le taux de transformation global de l'HDI est de 38 % mesuré par la méthode de dosage des fonctions isocyanates. Le catalyseur est détruit par addition du n-butanol (4,6 g) à 80°C. Après 20 minutes, le mélange réactionnel est purifié par distillation sous vide des monomères en excès et donne 320 g d'un mélange de polyisocyanates de viscosité 935 mPa.s à 25°C, de titre NCO (en moles de NCO pour 100 g de composé) de 0,54 et de fonctionnalité 3,3.

La composition est présentée dans le tableau ci-après.

Espèce	% en poids
HDI	0,24
Monocarbamate de n-butyle et d'HDI	0,5
Dimère vrai de HDI	11,3
Trimère vrai de HDI	51,3
Bis trimère	25,2
Lourds	11,46

#### **EXEMPLE 6 :**

##### **Synthèse d'un polyisocyanate à base trimère isocyanurate de HDI et de dimère de HDI.**

Dans un réacteur on charge 2017 g de HDI, on chauffe 3 heures sous agitation à 150°C pour former le dimère. Le TT en HDI mesuré par dosage des fonctions isocyanates est de 4,9 %. La température du milieu réactionnel est diminuée à 110°C et 24,2 g d'hexaméthylidisilazane sont ajoutés au milieu réactionnel. La température du milieu réactionnel est alors portée à 140°C. La réaction de trimérisation est réalisée pendant 2 h 15. Le taux de transformation global de l'HDI est de 44,4 % mesuré par la méthode de dosage des fonctions isocyanates. Le catalyseur est détruit par addition de n-butanol (11,1 g) à 80°C. Après 20 minutes, le mélange réactionnel est purifié par distillation sous vide des monomères en excès et donne 765 g d'un mélange de polyisocyanates de viscosité 1848 mPa.s à 25°C, de titre NCO (en moles de NCO pour 100 g de composé) de 0,52 et de fonctionnalité 3,55.

La composition est présentée dans le tableau ci-après.

Espèce	% en poids
HDI	0,2
Monocarbamate de n butyle et d'HDI	0,3
Dimère vrai de HDI	7,6
Trimère vrai de HDI	46,2
Bis trimère	25,1
Lourds	20,2

Le polyisocyanate standard (exemple comparatif 8) présente une viscosité bien plus élevée (30 % supérieure pour l'exemple 6 et 2,5 fois supérieure pour l'exemple 5) que le mélange polyisocyanate obtenu selon l'invention et ce pour un taux de transformation en HDI bien plus faible.

On montre ainsi l'effet bénéfique de faire la réaction de dimérisation sans catalyseur de dimérisation avant la réaction de trimérisation.

On montre également que le catalyseur de trimérisation n'est pas désactivé par la présence de dimère de HDI puisque le taux de transformation de l'HDI est élevé et ce pour un même taux de catalyseur, voir un taux légèrement inférieur.

#### **EXEMPLE 7 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate à base trimère isocyanurate de HDI et de dimère de HDI.**

On procède comme pour l'exemple 5 à la différence que l'on travaille sur 1104 g de HDI. La trimérisation est faite avec 43 g de catalyseur HMDZ et est arrêtée par addition de 15,2 g de n butanol quand le taux de transformation de l'HDI, mesuré par dosage des fonctions isocyanates et de 53 %.

Après distillation des monomères de départ, le mélange polyisocyanates présente une viscosité de 4694 mPa.s à 25°C, un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,50 et une fonctionnalité de 3,7.

Le mélange standard (exemple comparatif 9) présente une viscosité bien plus élevée (2,5 fois plus élevée) que le mélange polyisocyanate obtenu selon l'invention et ce pour un taux de transformation en HDI bien plus faible.

On montre ainsi l'effet bénéfique de la réaction de dimérisation sans catalyseur de dimérisation effectuée avant la réaction de trimérisation.

On montre également que le catalyseur de trimérisation n'est pas désactivé par la présence de dimère de HDI puisque le taux de transformation de l'HDI est élevé.

#### **EXEMPLE 8 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate HDT standard (exemple comparatif).**

On réalise une réaction de trimérisation classique sur 5 kg d'HDI en utilisant 1,2 % (poids/poids) d'hexaméthylidisilazane comme catalyseur à 120°C pendant 2 h 30 sans faire la réaction de dimérisation avant ou après la réaction de trimérisation. Le taux de transformation (TT) de l'HDI est de 30% environ.

Après blocage du catalyseur par le n butanol et élimination de l'HDI par distillation sous vide, on obtient un produit qui présente une viscosité de 2400 mPa.s, un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,52, et une fonctionnalité de 3,4.

#### **EXEMPLE 9 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate HDT de haute viscosité (exemple comparatif).**

On procède comme pour l'exemple 7 mais on utilise 1400 g de HDI et 2,5 % en poids de catalyseur HMDZ. La réaction est menée à 120°C pendant 2 h 15 sans faire la réaction de dimérisation avant ou après la réaction de trimérisation. On arrête la cyclotrimérisation quand le taux de transformation de l'HDI est de 54 %, par addition de 20 ml de n butanol à 80°C. Après élimination de l'HDI par distillation sous vide, on obtient un produit HDT qui présente une viscosité de 12700 mPa.s, un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,48.

#### **EXEMPLE 10 :**



### Préparation d'une composition d'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT) comprenant de l'HDI dimère

Dans une installation identique à celle de l'exemple 3, on ajoute 900 g d'HDI et 9 g d'HMDZ (1 % en poids). On chauffe le milieu réactionnel pendant 30 minutes à 140°C puis, sans bloquer la réaction, on chauffe pendant deux heures 30 à 150°C pour réaliser le dimère. A la fin de la réaction, les monomères sont évaporés. On récupère 240 g de produit final. Le taux de transformation de l'HDI est de 17,9 % après 30 minutes à 140°C et 33,6 % après 2 heures 30 à 150°C.

Les résultats des analyses de la composition du milieu réactionnel sont rapportés au tableau 4 ci-après.

Tableau 4 :

Espèces	Après 30 minutes de réaction (trimérisation)	après 2 heures 30 de chauffage à 150°C (dimérisation avant distillation)
HDI	82,1 %	66,4 %
Dimère	0,82 %	3,0 %
Trimère	12,7 %	18,1 %
Imino-trimère	0,73 %	0,86 %
Bis-trimère	2,8 %	7,6 %
Lourds	0,63 %	3,7 %

La composition polyisocyanate finale présente, après distillation des monomères, une viscosité à 25°C de 1 200 cps (1 200 mPa.s).

### EXEMPLE 11 :

**Etude comparative des cinétiques de formation du dimère de NBDI et du dimère de l'HDI.**

De la même manière que pour l'exemple 3, on a préparé du dimère de NBDI en chauffant du NBDI à 160°C.

Les résultats sont rapportés au tableau ci-après :

Temps en min	% dimère NBDI à 160°C	% dimère HDI à 160°C
0	0	0
30	2,6	2,4
60	3,75	3,5
90	4,17	4,2
120	4,25	4,4
150	4,45	4,6
180	4,35	4,8

Les cinétiques respectives de formation du dimère d'HDI et du dimère de NBDI sont illustrées dans la figure annexée.

- 5 On constate que le NBDI a une réactivité comparable à celle de l'HDI pour ce qui concerne la dimérisation sans catalyseur.

#### **EXEMPLE 12 :**

##### **Synthèse d'un mélange biuret de HDI (HDB) et dimère de HDI.**

- 10 On chauffe 1000 g de HDI pendant 3 heures à 150°C pour faire une réaction de dimérisation (TT en HDI 5 %). On réalise sur le mélange obtenu la synthèse d'un polyisocyanate biuret telle que décrit dans la demande de brevet FR 86 12 524 (Rhône Poulenc).

- 15 Après réaction (TT en HDI de 45 %), on élimine sous vide l'HDI monomère ainsi que les autres composés volatils (solvants/catalyseur acide). Le mélange polyisocyanate contient du biuret et du dimère vrai (15% en poids) et présente une viscosité de 4500 mPa.s à 25°C et un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,53.

- 20 A titre de comparaison un polyisocyanate HDB standard (produit commercial) obtenu par le même procédé que décrit dans le brevet mentionné ci-dessus, sans réaction de dimérisation avant ou après réaction de biurétisation, présente une viscosité de 9000 mPa.s à 25°C et un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,52.

- 25 Le produit HDB standard présente donc une viscosité bien plus élevée (deux fois plus élevée) que le mélange polyisocyanate obtenu par le procédé dimérisation biurétisation enchaîné.

On montre également que le catalyseur de biurétisation n'est pas désactivé par la présence de dimère de HDI.

5                   **EXEMPLE 13 :**

**Préparation d'une composition d'isophorone diisocyanate (IPDI) dimère et de carbamate de pentaérythritol et d'IPDI.**

Dans un réacteur on chauffe pendant 7 heures à 150°C, 300 g d'IPDI et 0,75 g de pentaérythritol.

10                   On analyse le mélange réactionnel obtenu et on constate la formation de 2,3 % en poids de dimère d'IPDI et de 2,5 % en poids de carbamate de pentaérythritol et d'IPDI.

15                   **EXEMPLE 14 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère carbamate d'HDI et de pentaérythritol.**

20                   Dans un réacteur thermostaté de 6l, équipé d'un agitateur de type demi-lune, d'un réfrigérant et d'ampoules d'addition, on introduit successivement à température ambiante 4942,3 g de HDI et 100,1g de pentaérythritol, sous une atmosphère inerte d'azote.

25                   Le milieu réactionnel est agité et chauffé progressivement à une température de 140°C. Après 1h 50, l'analyse infra rouge sur un prélèvement de masse réactionnelle indique la présence de bandes allophanates, carbamates, et dimères. Après 2h 35 à 140°C, le milieu devient translucide avec présence d'insolubles. Après 4 h 20 de réaction, l'analyse infra rouge sur un prélèvement de masse réactionnelle indique la présence de bandes allophanates, carbamates, et une forte bande due au dimère. Après 5 h 11 de réaction à 140°C  
30                   environ, on arrête le chauffage et on laisse refroidir le milieu réactionnel. On filtre les insolubles (masse récupérée de 3,7g) et la solution ainsi filtrée est distillée sur film raclant sous vide de 0,5 à 1 mbar, à une température de 160°C et avec un débit d'alimentation compris entre 1200 et 2300 ml par heure. Le produit récupéré (1340 ml) est une deuxième fois distillé dans les mêmes conditions sauf

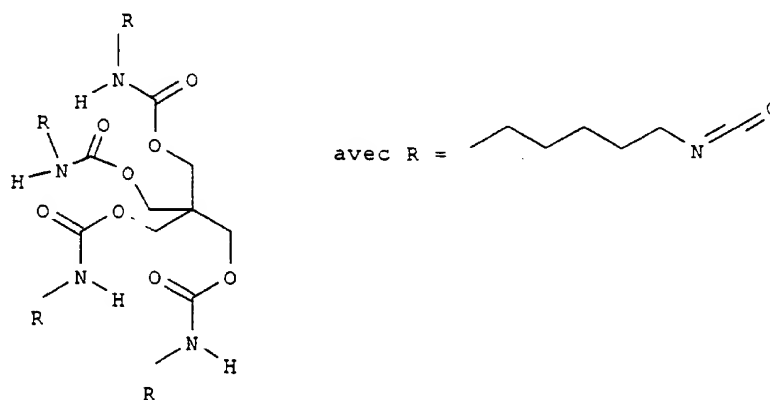
pour le débit d'alimentation qui est réduit (débit compris entre 500 et 1200 ml par heure). La masse de produit récupéré est de 819 g. Le titre en fonctions NCO est de 0,499 mole pour 100g du mélange, le pourcentage d'HDI monomère résiduel est de l'ordre de 2 %. Ce mélange subit alors une troisième distillation. On récupère ainsi 742,7 g de composition de polyisocyanates dont le titre en fonctions NCO est de 0,482 mole pour 100 g du mélange, soit un pourcentage massique de 20,24 %, le pourcentage d'HDI monomère résiduel est de 0,16 % et la viscosité du mélange brut final est de 11544 mPas à 25°C.

La composition du mélange est déterminée après chromatographie séparative et analyse structurale par infra rouge sur les fractions éluées.

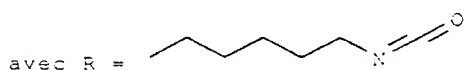
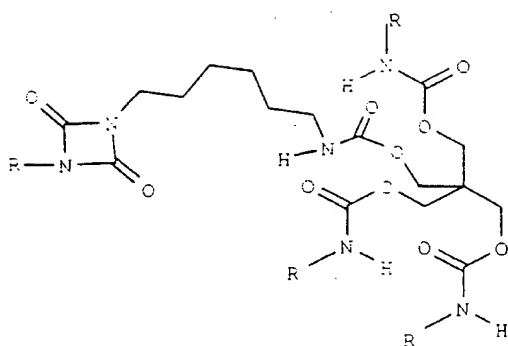
Produit identifié dans la composition	Quantité mesurée en %
HDI résiduel	0,11
Dimère vrai	20,2
Bis dimère vrai*	0,65
Carbamate vrai d'HDI**	33,2
Pentamères***	18,3
Lourds****	27,54
biuret	inférieur à 0,5
Fonctions hydroxyles décelables	0

\* Le bis dimère vrai est calculé sur la trace spécifique bis dimère.

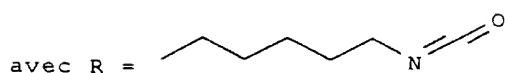
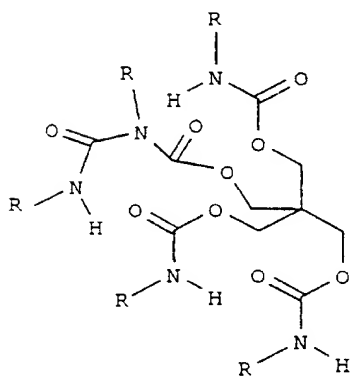
\*\* Le carbamate vrai d'HDI a une masse moléculaire de 808 et est représenté par la structure suivante



\*\*\* Le massif de pentamères correspond à un mélange de carbamate de dimère pentaérythritol et d'HDI (1), de masse moléculaire 976 et de fonctionnalité 4 et d'allophanate d'HDI et de pentaérythritol (2) de masse moléculaire de 976 et de fonctionnalité 5.

**molécule 1**

5

**molécule 2**

10

\*\*\*\* Les lourds présentent des bandes carbamate, allophanate et dimère.

La composition finale après distillation de l'HDI présente une fonctionnalité moyenne de 4 pour une de concentration de 80 % en masse de dérivés d'HDI et de pentaéthythritol et de 20 % de dimères, et ce pour une

15

viscosité très faible pour ce type de prépolymère.

**EXEMPLE 15 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol**

5 Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On travaille avec 148,2 g de HDI et 3,042g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel de 120°C.

10 L'analyse infra rouge réalisée après 1H 50 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. La bande des fonctions dimère est plus importante que la bande correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, indiquant une forte quantité de dimère.

15 **EXEMPLE 16 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol.**

20 Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On travaille avec 148,5 g de HDI et 3,068 g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel de 160°C.

25 L'analyse infra rouge réalisée après 1H 28 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. Cette fois, les bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates sont de plus forte intensité que les bandes des fonctions dimère, ce qui indique que la quantité de dimère formé est plus faible à haute température.

**EXEMPLE 17 :**

30 **Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol.**

Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On travaille cette fois avec un rapport HDI / OH = 5. On charge, 148,6 g de HDI et 6,016 g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel comprise entre 137 et 143°C.

L'analyse infra rouge réalisée après 2H 35 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. Cette fois, les bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates sont de plus forte intensité que les bandes des fonctions dimère, ce qui indique que la quantité de dimère formé est plus faible.

#### **EXEMPLE 18 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol.**

Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On charge, 149,53 g de HDI et 1,523 g de pentaérythritol. La réaction est menée à une température du milieu réactionnel de 152°C environ pendant 7H30.

L'analyse infra rouge indique la présence de bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, et dimères.

#### **EXEMPLE 19 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de triméthylolpropane.**

Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On travaille cette fois avec le triméthylolpropane. On charge, 151,01 g de HDI et 4,08 g de triméthylolpropane. Il est nécessaire de travailler à une température de réaction plus élevée pour voir la formation importante de dimère. La température du milieu réactionnel est comprise entre 140°C et 160°C.

L'analyse infra rouge indique la présence de bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, et dimères.

**EXEMPLE 20 : (exemple comparatif)**

Dans un réacteur de 3 l équipé comme pour l'exemple 14, on introduit successivement 2101,5 g de HDI, 299,15g de 4,4' isopropylidène dicyclohexanol. Le mélange réactionnel est chauffé 1 heure à 80°C et 45 minutes à 102°C environ. Le produit obtenu est louvaté deux fois à une température de 160°C et sous 0,5 mbar. Le produit récupéré présente un titre en fonctions NCO de 0,288 soit 12,1 %, un titre en HDI monomère résiduel de 0,02 %. La viscosité du mélange n'a pas pu être mesurée car le produit est par trop visqueux.

L'analyse infra rouge indique que la quantité de fonctions dimères dans le produit obtenu reste relativement faible. A cette température, il convient de mener la réaction avec des durées plus longues pour obtenir des quantités substantielles de dimères en l'absence de promoteur de type pentaérythritol.

Cet exemple montre que les polyuréthannes à fonctions isocyanates obtenus selon un procédé classique donne des compositions de polyisocyanates visqueuses.

**EXEMPLES DE FORMULATIONS****EXEMPLE 21**

Une formulation de vernis a été réalisée à partir de la composition obtenue dans l'exemple 14.

Pour ce faire, un mélange de deux polyols commercialisés par la société Jäger a été utilisé. L'extrait sec (ES) est de 90 %, le titre en fonctions hydroxyles (% OH) est de 3.97 (en masse sur la masse sèche).

Ce mélange de polyols a été retenu pour ses faibles propriétés structurantes et ses capacités à réduire l'apport de solvant dans la formulation, par souci de la baisse du taux de composés organiques volatils (COV).

Deux formulations ont été réalisées: l'une avec 0.05 % de catalyseur (DBTL), et l'autre sans catalyseur.



Composants	A	B
Jagotex F262/Jagapol PE350 (50/50 en masse)	44.06	43.99
Composition exemple 14	20.20	20.28
DBTL (10% dans BuAc/EEP <sub>2</sub> 3éthyl éthoxy propionate 8:2)	0	0.30
Solvant (BuAc/Solvesso 100 6:4)	35.38	35.61

L'ajustement de viscosité a été effectué à la coupe FORD n°4, de sorte que l'on ait environ 25 secondes sur la composition avant application.

5 Les applications ont été réalisées au tire-films avec une barre d'application de 200µm (humide) sur plaque de verre.

Le séchage a eu lieu de la façon suivante:

\* Plaques A : 30 min de séchage à température ambiante, puis 3 heures à 100°C.

10 \* Plaques B : 30 min de séchage à température ambiante, puis 1 heure à 100°C.

Les films obtenus ont un bon rendu (légère peau d'orange) et ne présentent aucun défaut de surface par ailleurs.

15 La dureté du feuill a été mesurée 4 et 7 jours après l'application selon la Norme NFT 30-016 (Pendule de Persoz).

#### Résultats :

Plaques	A	B
ES%	59.9	59.9
COV (g/l)	387	387
Pot-Life	30h	1h20
Dureté Persoz		
To + 4j (T = 21.5°C, Hr = 55%)	159	190
To + 7j (T = 21.2°C, Hr = 40%)	170	188

20 On remarque que les valeurs de C.O.V. sont très faibles et sont en dessous des valeurs réglementaires exigées.

#### EXEMPLE 22 :

25 Une formulation de vernis a été réalisée à partir de la composition obtenue à l'exemple 4 par mélange des ingrédients suivants (en partie en poids)

- Polyisocyanate Ex 4 :

- Synocure 866 SD : 65
- Solvant (AcBu/Solvesso 100 : 60/40) : 14
- DBTL (1/1000 dans Solvesso 100) : 18

La teneur en COV de la composition était de 418 g/l.

5 Les vernis ont été appliqués à la jauge 200  $\mu$ m sur des plaques de verre.

La dureté Persoz a été mesurée après 1, 3 et 7 jours de séchage en salle conditionnée à température ambiante (TA) sur des films n'ayant pas subi d'étuvage préalable et sur des films ayant séjourné 30 minutes à 60°C.

10 Les résultats sont les suivants

Test	Dureté Persoz
To + 24 H (T. A)	52
To + 24 H (30 min, 60°C)	69
To + 3 J (T. A)	167
To + 3 J (30 min, 60°C)	183
To + 7 J (T. A)	205
To + 7 J (30 min, 60°C)	230

Les revêtements polyuréthannes obtenus présentent une excellente résistance à la méthyl-éthyl cétone et aux acides.

## REVENDICATIONS

5

1. Procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C et d'au plus 200°C pendant une durée d'au plus 24 heures.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ à une température d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C et d'au plus 170°C.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de chauffage est d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 30 minutes, et d'au plus 24 heures, de préférence d'au plus 5 heures.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à la fin de la réaction de dimérisation, le monomère de départ est éliminé, notamment par distillation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la préparation en continu d'une composition comportant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, caractérisé en ce qu'à l'issue de la réaction de dimérisation, on soutire les monomères n'ayant pas réagi et on les recycle vers l'étape de dimérisation.

25

7. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

30

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

8. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation ;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des isocyanates monomères n'ayant pas réagi, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

9. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate, à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 80°C, avantageusement au moins 120°C, de préférence au moins 130°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi et un composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, éventuellement en présence d'un catalyseur ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères isocyanates et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins une autre fonction dérivée de la fonction isocyanate.

10. Procédé de préparation d'une composition polyisocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir un monomère isocyanate avec un composé comprenant au moins une fonction différente d'une fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur ;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 80°C, avantageusement au moins 120°C, de préférence au moins 130°C et inférieure à au moins 200°C,

avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition polyisocyanate de faible viscosité comprenant au moins un polyisocyanate trimère et au moins un polyisocyanate dimère.

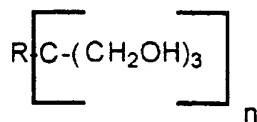
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'isocyanate dimère est obtenu en chauffant le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

12. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la fonction dérivée de la fonction isocyanate est une fonction carbamate, allophanate, urée, biuret et/ou isocyanate masquée.

13. Procédé selon la revendication 9 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape ii) de monomères isocyanates avec de l'eau.

14. Procédé selon la revendication 10 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape i) de monomères isocyanates avec de l'eau.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour la dimérisation des monomères de départ, on ajoute au milieu réactionnel contenant les monomères de départ un composé de formule générale I :



(I)

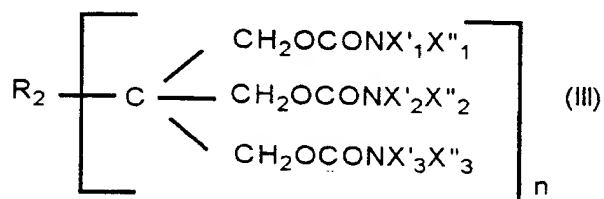
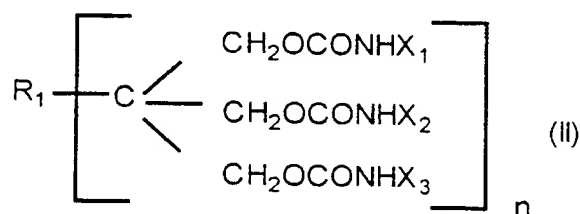
dans laquelle

R est un groupe hydrocarboné mono- ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs

atomes de chalcogènes et peut porter 1 à 3 groupes OH, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique.

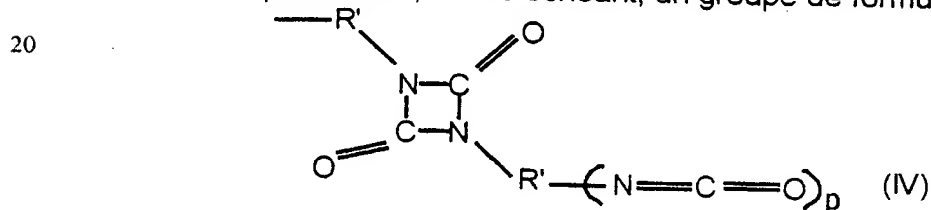
- 5 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que lesdits produits issus de la réaction du composé de formule générale I avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique correspondent aux formules générales II et/ou III suivantes :



15 dans lesquelles

un ou plusieurs de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représente un groupe  $R'(-N=C=O)_p$  dans lequel  $R'$  est un groupe aliphatique p valent et p est un nombre entier allant de 0 à 5,

les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule

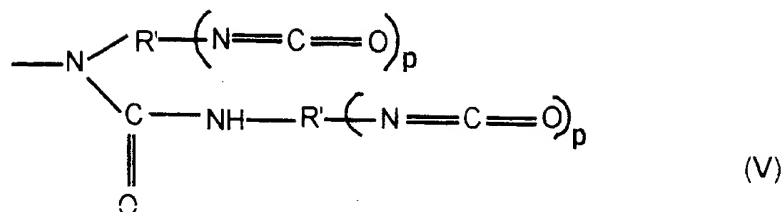


25  $R'$  et p étant tels que définis ci-dessus,

$R_1$  est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe  $CONX_1H$ ,  $X_1$  étant tel que défini ci-dessus,

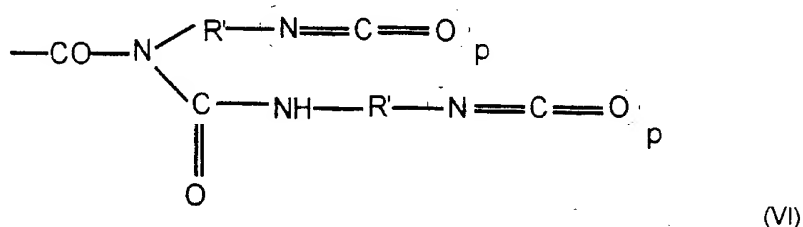
l'un au moins de  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe

50



R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX<sub>1</sub>H ou NX<sub>1</sub>-silyle avec X<sub>1</sub> tel que défini précédemment, et

R<sub>2</sub> étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H ou



R' et p étant tels que définis ci-dessus, et

n est un nombre entier allant de 1 à 3.

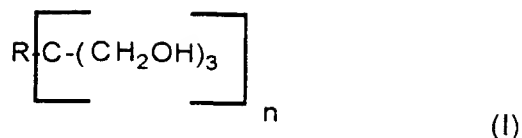
17. Procédé selon la revendication 15 ou la revendication 16, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par 1 à 3 groupes OH.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et III sont choisis le cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du triméthylolpropane tels que définis à la revendication 16.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les isocyanates monomères de départ sont des diisocyanates choisis parmi l'hexaméthylène diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, le norbornane diméthylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le bis-isocyanato-cyclohexylméthane et le 2-méthyl pentaméthylène diisocyanate.

20. Utilisation d'un composé de formule générale I :





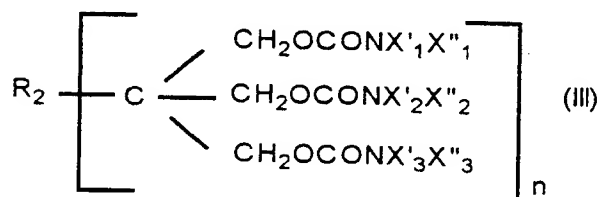
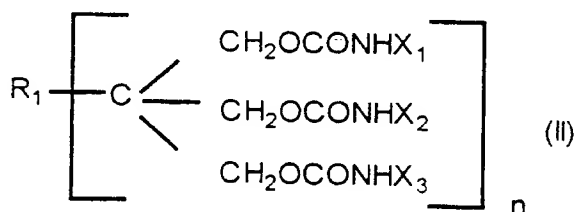
dans laquelle

R est un groupe hydrocarboné mono- ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes et peut porter 1 à 3 groupes OH, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique,

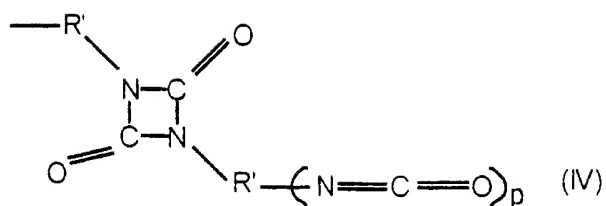
pour la préparation d'isocyanates dimères à partir d'isocyanates aliphatiques monomères, avec un taux de conversion d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 % des fonctions isocyanates de départ en fonctions urétidine diones.

21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que lesdits produits issus de la réaction du composé de formule générale I avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique répondent aux formules générales II et/ou III suivantes :



dans lesquelles

un ou plusieurs de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> représente un groupe R'(-N=C=O)<sub>p</sub> dans lequel R' est un groupe aliphatique p valent et p est un nombre entier allant de 0 à 5, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule



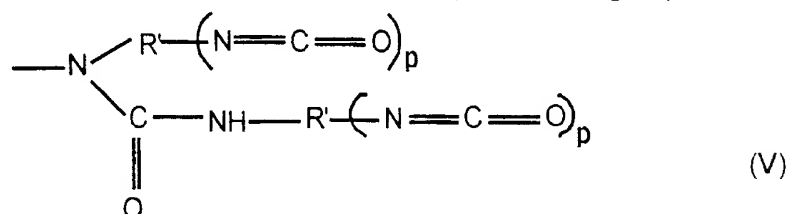
5

R' et p étant tels que définis ci-dessus,

R<sub>1</sub> est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H, X<sub>1</sub> étant tel que défini ci-dessus,

l'un au moins de NX'<sub>1</sub>X''<sub>1</sub>, NX'<sub>2</sub>X''<sub>2</sub> et NX'<sub>3</sub>X''<sub>3</sub> représente le groupe

10

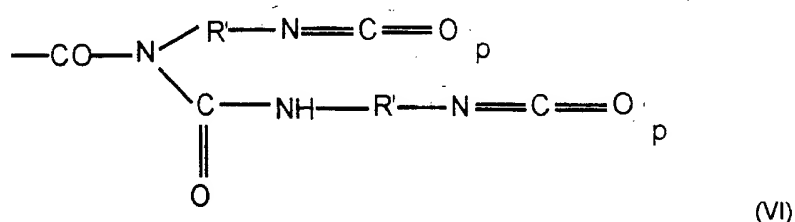


15

R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX<sub>1</sub>H ou NX<sub>1</sub>-silyle avec X<sub>1</sub> tel que défini précédemment, et

R<sub>2</sub> étant R, avec les groupes OH substitués, le cas échéant, par un groupe CONX<sub>1</sub>H ou

20



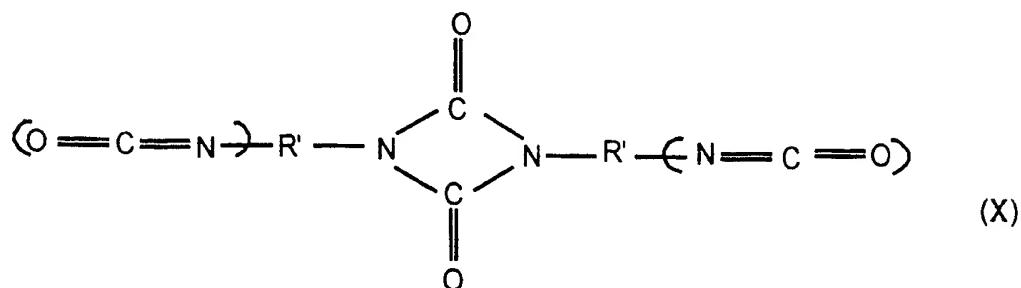
R' et p étant tels que définis ci-dessus, et

n est un nombre entier allant de 1 à 3,

25

pour la préparation de composés dimères de formule générale X :

30



dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 20, à partir d'isocyanates monomères de formule générale VII :

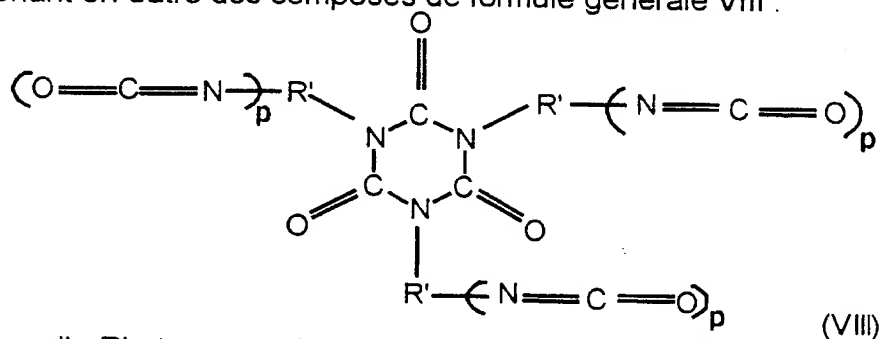


R' et p étant tels que définis ci-dessus, avec un taux de transformation d'avantageusement 5 %, de préférence 10 % au moins des fonctions isocyanates en composés de formule X.

22. Utilisation selon la revendication 20 ou la revendication 21, caractérisée en ce que R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par 1 à 3 groupes OH.

23. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et III sont choisis le cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du triméthylolpropane tels que définis à la revendication 21.

24. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que la réaction de préparation des composés de formule générale X à partir des composés de formule générale VII est effectuée dans un milieu réactionnel comprenant en outre des composés de formule générale VIII :



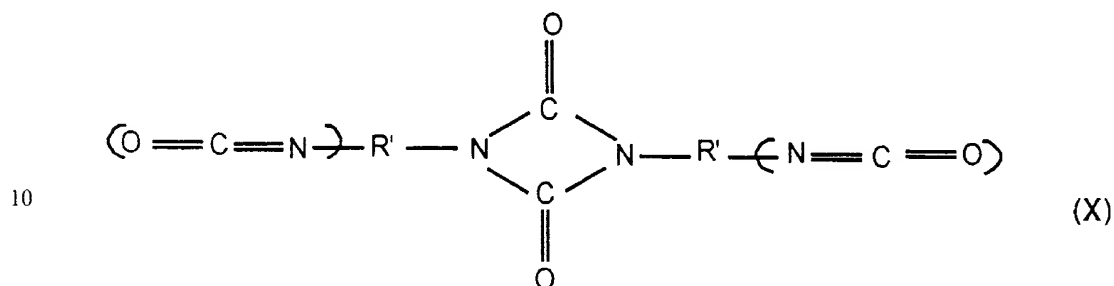
dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 21.

25. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le composé de formule générale I, et/ou II, et/ou III est fixé sur un support, notamment une résine.

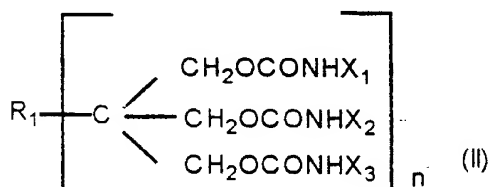
26. Composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione et au moins un composé possédant une fonction biuret.

27. Composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite selon la revendication 26, comprenant au moins 3 %, avantageusement au moins 10 %, de manière préférée au moins 20 % en poids de composés à motif biuret.

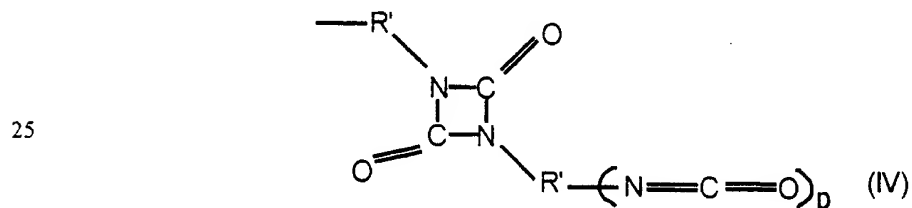
28. Composition comprenant au moins un composé de formule générale X :



dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 21, et au moins un composé de formule générale II :



dans laquelle un ou plusieurs de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> représente un groupe -R'-N=C=O tel que défini ci-dessus et les autres représentent, le cas échéant, un groupe

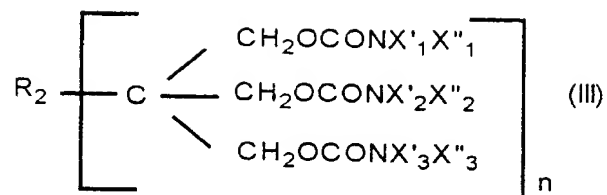


R' et p étant tels que définis ci-dessus,

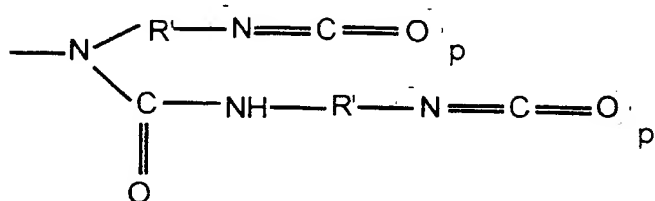
et R<sub>1</sub> est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H tel que défini ci-dessus,

et n étant un nombre entier de 1 et 3;

et/ou au moins un composé de formule générale III :

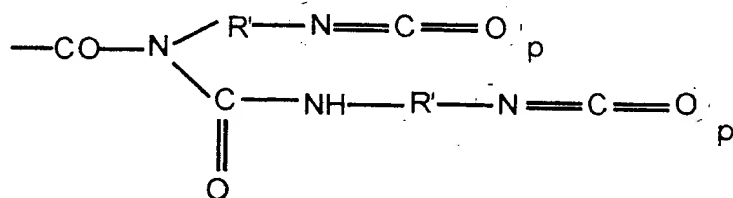


5 dans laquelle l'un au moins de  $\text{NX}'_1\text{X}''_1$ ,  $\text{NX}'_2\text{X}''_2$  et  $\text{NX}'_3\text{X}''_3$  représente le groupe



$\text{R}'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe  $\text{NX}_1\text{H}$  avec  $\text{X}_1$  tel que défini précédemment, et

10  $\text{R}_2$  étant  $\text{R}$ , avec les groupes  $\text{OH}$  substitués par un groupe  $\text{CONX}_1\text{H}$  ou



15

tels que définis ci-dessus,

et  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 3,

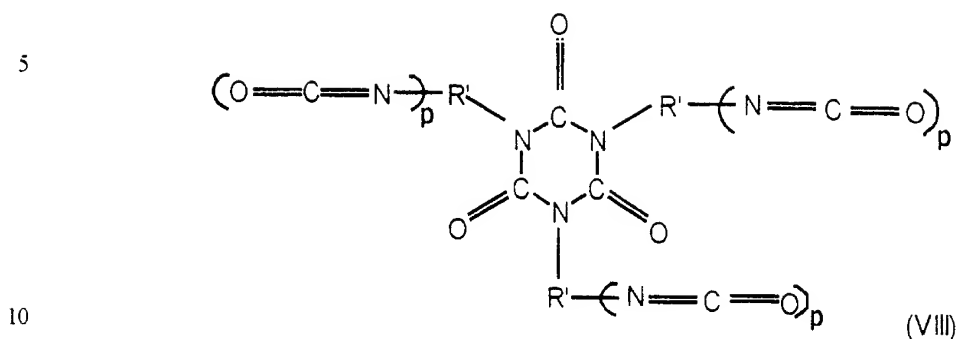
et/ou un composé biuret obtenu à partir d'un isocyanate de formule générale VI telle que définie à la revendication 21, ladite composition étant en outre caractérisée en ce qu'elle est exempte de catalyseur de dimérisation de type

20

phosphine, aminopyridine, phosphoramidate, organométallique et amine tertiaire.

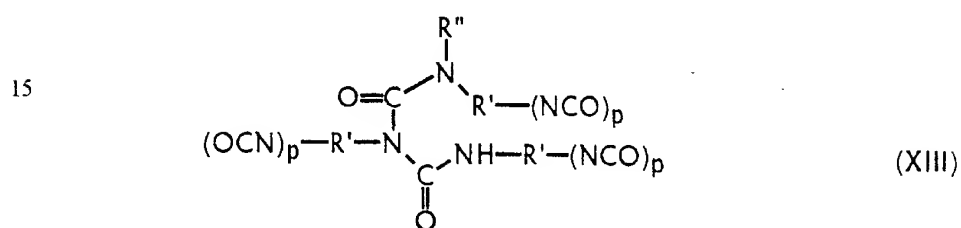
29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé de formule générale VIII:

25



R' et p étant tels que définis dans la revendication 21

et/ou un composé de formule générale XIII



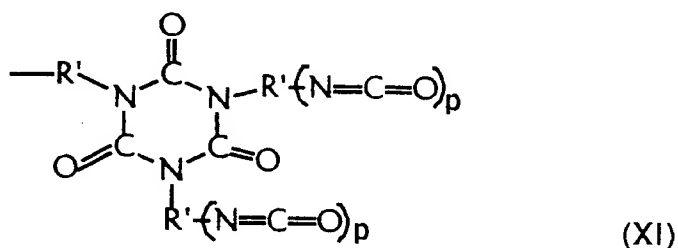
20 dans laquelle R'' représente H ou un groupe hydrocarboné et R' et p sont tels que définis précédemment.

30. Composition comprenant au moins un composé de formule générale X telle que définie à la revendication 28 et/ou éventuellement un composé de formule générale VIII telle que définie à la revendication 29 et/ou au moins un composé de formule générale XIII telle que définie à la revendication 24, ladite composition étant exempte de catalyseurs de dimérisation.

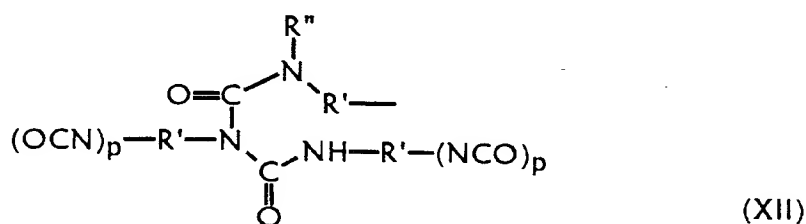
31. Composé de formule générale III telle que définie à la revendication 16 dans laquelle au moins un des groupes  $\text{NX}_1\text{X}''_1$ ,  $\text{NX}_2\text{X}''_2$  et  $\text{NX}_3\text{X}''_3$  représente le groupe de formule V telle que définie précédemment, les autres représentant un groupe  $\text{NX}_i\text{H}$  avec  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_1\text{X}''_1$ ,  $\text{X}_2\text{X}''_2$ ,  $\text{X}_3\text{X}''_3$  tels que définis à la revendication 16 et  $\text{R}^1$  tel que défini à la revendication 16, à savoir représentant un groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe  $\text{CO-NX}_i\text{H}$  ou un groupe de formule V, telle que définie à la revendication 16.

32. Composé de formule générale III dans laquelle

- les groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  sont choisis parmi un groupe de formule générale  $NX_1H$ , un groupe de formule générale V telle que définie précédemment, un groupe urétidine dione de formule IV, un groupe isocyanurate de formule XI



R' et p étant tels que définis à la revendication 16, un groupe biuret de formule XII



R' et p étant tels que définis à la revendication 16,

R'' représente H ou un groupe hydrocarboné,

R<sub>2</sub> représente le groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe choisi parmi  $\text{CONHX}_1\text{H}$ , un groupe de formule VI, un groupe de formule VI, un groupe de formule  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule IV),  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule XI) et  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule XII)

sous réserve que les composés comportent au moins un groupe carbamate de formule  $\text{NX}_1\text{H}$ , respectivement  $\text{CONHX}_1\text{H}$  et/ou allophanate de formule V, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule V) et au moins un groupe choisi parmi le groupe urétidine dione de formule générale IV, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule générale IV), un groupe isocyanurate de formule générale XI, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule générale XI) et un groupe biuret de formule générale XII, respectivement  $\text{---CO---NH---}$  (groupe de formule générale XII).

33. Composés selon la revendication 31 ou la revendication 32 dans lesquels p est égal à 1 et comportant 1,2,3 ou 4 groupes allophanates.

34. Composés selon la revendication 31 ou la revendication 32 caractérisés en ce que R' est un groupe choisi parmi un groupe (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> avec n variant de 2 à 8, éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée éventuellement portant une fonction isocyanate, un groupe norbornylméthylène, cyclohexylméthylène et 3,3,5-triméthyl cyclohexyl méthylène.

35. Utilisation d'une composition selon la revendication 28 ou la revendication 29, pour la préparation d'un revêtement polyuréthane.

36. Composition pour application simultanée ou successive comprenant :

10 - au moins une composition polyisocyanate selon l'une des revendications 26 à 30, et

- un polyol.

37. Composition selon la revendication 36, caractérisée en ce que le polyol est un polyol de type acrylate répondant aux conditions suivantes pour un extrait sec (ES) compris entre 75-80%, en poids :

- Mw (poids moléculaire moyen en poids) non supérieur à 10000, avantageusement non supérieur à 5000, de préférence non supérieur à 2000 ;

- Mn (poids moléculaire moyen en nombre) non supérieur à 5000, avantageusement non supérieur à 3000, de préférence non supérieur à 800 ;

20 - Mw/Mn (rapport de dispersité) non supérieur à 5, avantageusement non supérieur à 3, de préférence non supérieur à 2 ;

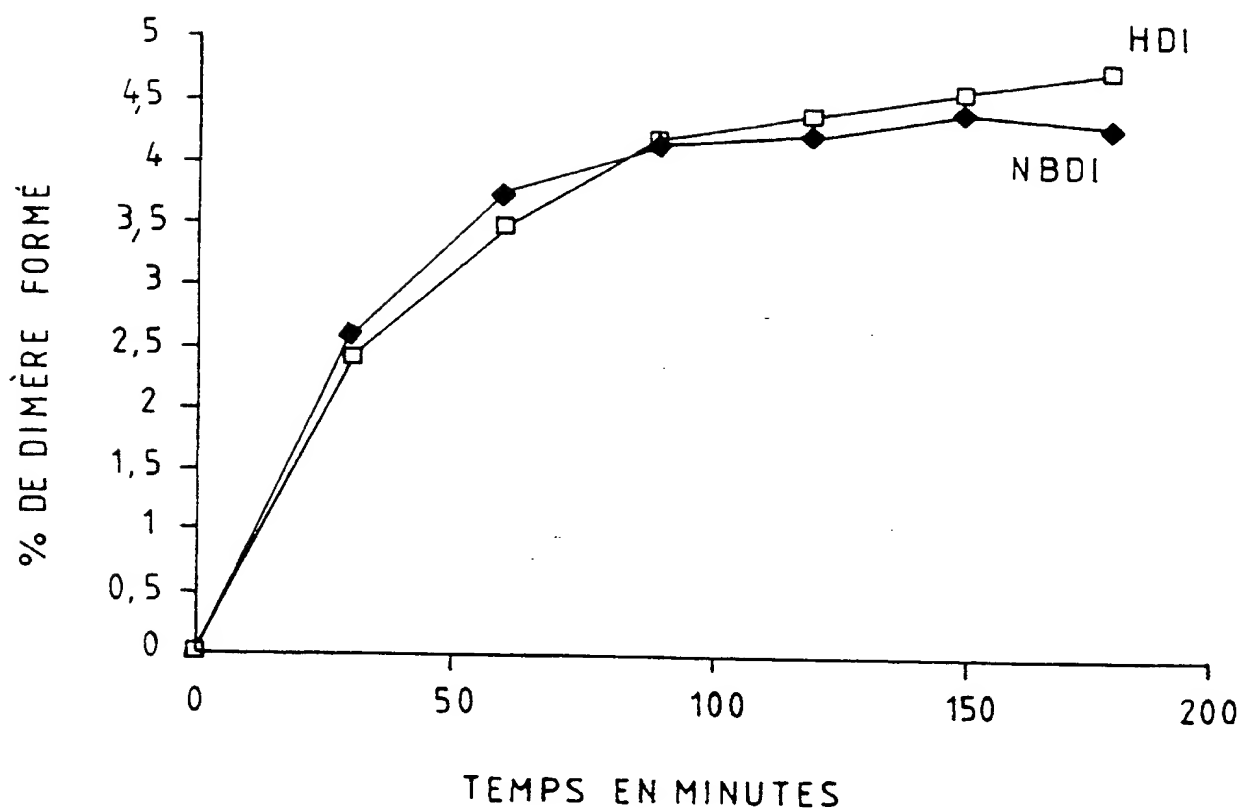
- nombre d'OH/molécule supérieur ou égal à 2, avantageusement supérieur à 2.

38. Composition selon la revendication 36, caractérisée en ce que le polyol est un polyol de type polyester ayant 100 % d'extrait sec et une viscosité non supérieure à 10000 mPa.s, avantageusement non supérieure à 5000 mPa.s, de préférence non supérieure à 1000 Pa.s, et un Mw compris entre 250 et 8000.

39. Composition selon l'une des revendications 36 à 38 comportant un catalyseur de réticulation, éventuellement latent.



1 / 1



—◆— NBDI  
—□— HDI

416 R PCT/PTO 14 FEB 2000

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01800

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/79 C08G18/32 C08G18/42 C08G18/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 461 135 A (A.G.MALOFKY ET AL.) 24 October 1995  see column 8, line 27 - line 39; claims 1,5,9; examples see column 10, line 18 - line 58 ---	1,5,9, 10,12, 15-23, 28,31, 33-39
A	EP 0 481 318 A (BAYER AG) 22 April 1992  see column 4, line 54 - column 5, line 13; claims 1,7,9 see column 7, line 50 - column 8, line 22 --- -/--	1-4,10, 12, 15-24, 28-39

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 1998

Date of mailing of the international search report

21/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/FR 98/01800

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 780 417 A (HUELS AG) 25 June 1997  see claims 1,3,4,13,19,26 -----	15-23, 28,31, 34-36, 38,39
A	EP 0 615 993 A (BASF AG) 21 September 1994  see page 2, line 22 - page 3, line 26; claim 1 -----	1,5,8, 15,16, 19-21, 24, 26-32, 35,36

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5461135 A	24-10-1995	AU 3546795 A CA 2200567 A EP 0782592 A JP 10506660 T WO 9609333 A	09-04-1996 28-03-1996 09-07-1997 30-06-1998 28-03-1996
EP 481318 A	22-04-1992	DE 4033288 A CA 2053563 A DE 59105657 D ES 2074198 T JP 4305566 A US 5237058 A	23-04-1992 20-04-1992 13-07-1995 01-09-1995 28-10-1992 17-08-1993
EP 780417 A	25-06-1997	DE 19547878 A CA 2186715 A JP 9183827 A	26-06-1997 22-06-1997 15-07-1997
EP 615993 A	21-09-1994	DE 4308332 A CA 2119080 A ZA 9401799 A	22-09-1994 17-09-1994 15-09-1995



## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08G18/79 C08G18/32 C08G18/42 C08G18/62

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 461 135 A (A.G.MALOFISKY ET AL.) 24 octobre 1995  voir colonne 8, ligne 27 - ligne 39; revendications 1,5,9; exemples voir colonne 10, ligne 18 - ligne 58 ---	1,5,9, 10,12, 15-23, 28,31, 33-39
A	EP 0 481 318 A (BAYER AG) 22 avril 1992  voir colonne 4, ligne 54 - colonne 5, ligne 13; revendications 1,7,9 voir colonne 7, ligne 50 - colonne 8, ligne 22 --- -/--	1-4,10, 12, 15-24, 28-39

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Angiolini, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Démar internationale No

PCT/FR 98/01800

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	---	-------------------------------

A	EP 0 780 417 A (HUELS AG) 25 juin 1997	
---	--	--

15-23,  
28,31,  
34-36,  
38,39

voir revendications 1,3,4,13,19,26  
---

A	EP 0 615 993 A (BASF AG) 21 septembre 1994	
---	--	--

1,5,8,  
15,16,  
19-21,  
24,  
26-32,  
35,36

voir page 2, ligne 22 - page 3, ligne 26;  
revendication 1  
-----



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/01800

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5461135 A	24-10-1995	AU 3546795 A	09-04-1996
		CA 2200567 A	28-03-1996
		EP 0782592 A	09-07-1997
		JP 10506660 T	30-06-1998
		WO 9609333 A	28-03-1996
EP 481318 A	22-04-1992	DE 4033288 A	23-04-1992
		CA 2053563 A	20-04-1992
		DE 59105657 D	13-07-1995
		ES 2074198 T	01-09-1995
		JP 4305566 A	28-10-1992
		US 5237058 A	17-08-1993
EP 780417 A	25-06-1997	DE 19547878 A	26-06-1997
		CA 2186715 A	22-06-1997
		JP 9183827 A	15-07-1997
EP 615993 A	21-09-1994	DE 4308332 A	22-09-1994
		CA 2119080 A	17-09-1994
		ZA 9401799 A	15-09-1995



# PCT

## REQUETE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)  
(12 caractères au maximum) BET 98/0573

**Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION** "Procédé de préparation de compositions (poly)isocyanates de viscosité réduite"

### Cadre n° II DEPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

RHODIA CHIMIE  
25, Quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE FRANCE

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone  
01 47 68 05 42

n° de télécopieur  
01 47 68 16 56

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☒ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

### Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

CHARRIERE Eugénie  
52, rue d'Inkermann  
69000 LYON FRANCE

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

### Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme: ☒ mandataire ☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

HIRSCH Denise  
C/O CABINET LAVOIX  
2, Place d'Estienne d'Orves  
75441 PARIS CEDEX 09 FRANCE

n° de téléphone  
01 48 74 92 22

n° de télécopieur  
01 48 74 54 56

n° de téléimprimeur  
660 651 F

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.



## Suite du cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

*Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.*

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

BERNARD Jean-Marie  
Route du Large  
Saint-laurent d'Agnay  
69440 MORNANT FRANCE

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

REVELANT Denis  
4, rue Bossuet  
69740 GENAS FRANCE

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

RANDU Stéphane  
14, rue des Girondins  
69007 LYON FRANCE

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☐ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.



## Cadre n° V DESIGNATION D'ETATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

## Brevet régional

- ☒ AP Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ EA Brevet eurasien : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT
- ☒ EP Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ OA Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) GW Guinée-Bissau

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :

- |   |  |
|---|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Autriche                                   | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan                                | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine                         | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie                                   | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil                                     | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada                                     | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein              | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine                                      | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba                                       | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque                         | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne                                  | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Danemark                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SD Soudan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SE Suède                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Espagne                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Royaume-Uni                                | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana                                      | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambie                                     | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GW Guinée-Bissau                              | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> UG Ouganda                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël                                     | <input checked="" type="checkbox"/> US Etats-Unis d'Amérique                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande                                    | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon                                      | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya                                      | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan                               | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée                        |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan                                 |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie                               |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka                                  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Libéria                                    |  |

Cases réservées pour la désignation (aux fins d'un brevet national) d'Etats qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

- ☐ .....  
☐ .....

**Déclaration concernant les désignations de précaution :** outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)





Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITE				
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale : * office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 12 août 1997	9710296	FRANCE		
(2) 29 mai 1998	9806849	FRANCE		
(3)				

☒ L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) :

\* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii). Voir le cadre supplémentaire.

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE			
Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :		
ISA /	Date (jour/mois/année)	Numéro	Pays (ou office régional)
	12 août 1997	9710296	FRANCE
	29 mai 1998	9806849	FRANCE

Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DEPOT	
La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant :	Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale :
requête : 4	1. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes
description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 44	2. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé
revendications : 14	3. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant :
abrégé : 1	4. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature
dessins : 1	5. <input type="checkbox"/> document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) :
partie de la description réservée au listage des séquences : 64	6. <input type="checkbox"/> traduction de la demande internationale en (langue) :
Nombre total de feuilles : 64	7. <input type="checkbox"/> indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés
	8. <input type="checkbox"/> listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur
	9. <input checked="" type="checkbox"/> autres éléments (préciser) : Copie du rapport de recherche de la DF 9710296
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé : néant	Langue de dépôt de la demande internationale : Française

Cadre n° IX SIGNATURE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE	
A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.	
HIRSCH Denise	PARIS, le 12 AOUT 1998
MONCHENY Michel	L'Un des Mandataires
OBOLENSKY Michel	MONCHENY Michel
C/O CABINET LAVOIX	
2, Place d'Estienne d'Orves	
75441 PARIS CEDEX 09 FRANCE	

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus : <input type="checkbox"/> non reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.

Réservé au Bureau international	
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :	



*Translation*

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference BET 98/0573	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/01800	International filing date (day/month/year) 12 August 1998 (12.08.1998)	Priority date (day/month/year) 12 August 1997 (12.08.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/79		
Applicant RHODIA CHIMIE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>15</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 02 March 1999 (02.03.1999)	Date of completion of this report 23 November 1999 (23.11.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer  Telephone No. 49-89-2399-0



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/01800

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-44, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-38, filed with the letter of 11 October 1999 (11.10.1999),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 39
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 98/01800

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-38	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-19, 27-30, 34	YES
	Claims	20-26, 31-33, 35-38	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-38	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane,  
Becker/Braun (1983)/ p.80 and pp. 82-84

D2: EP-A-495 307

D3: Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane,  
Becker/Braun (1983)/ pp. 19-20

D4: US 5 461 135

D5: EP-A-206 059

1. **Claims 1-6:**

None of the documents in the search report discloses a method for preparing a (poly)isocyanate composition with reduced viscosity, comprising at least one isocyanate with a uretidine-dione unit, from **(cyclo)aliphatic starting monomeric isocyanate**, i.e. of which the isocyanate function is carried by a  $sp^3$  carbon **in the absence of a dimerization catalyst**, at a temperature of at least 50°C for more than 24 hours.

It is known that aliphatic isocyanates do not





dimerize amongst themselves if a dimerization catalyst is not present.

**The novelty and inventive step** of the subject matter of Claims 1-6 are **recognised** (PCT Article 33(2) and 33(3)).

## 2. Claims 7-8

D2 describes a composition comprising a starting aliphatic diisocyanate and a trimerisation catalyst, and the mixture is heated to 50-60°C for 4 hours in the absence of a dimerisation catalyst.

The difference between the invention and D2 (more particularly, comparative example 1) lies in the fact that the heating temperature is less than 80°C.

The subject matter of **Claims 7 and 8** is **novel** under the terms of PCT Article 33(2).

D2 solves the same technical problem as the invention, i.e. provides a method for preparing dimeric isocyanates with a reduced viscosity and which are stable over time.

The difference lies in the fact that the heating temperature for the dimerisation step is higher than that described in D2, and this enables polyisocyanate compositions with substantially lower viscosity (see examples 4 and 5) than those of D2 (more particularly, comparative example 1) to be obtained.

The subject matter of **Claims 7 and 8** is **inventive** under the terms of PCT Article 33(3).

## 3. Claims 9-14:



**The novelty and inventive step** of Claims 9-14 follow on from those of Claims 1-8, and are therefore **recognised**.

**4. Claims 15-19, 20-25 and 30-33:**

D4 describes the preparation of an isocyanate uretidine dione prepolymer by reaction with, for example, trimethylopropane or pentaerythritol (col. 4, lines 50-55, and col. 8, lines 27-44) in the presence of a dimerization catalyst.

The subject matter **of Claims 15-19 and 30 is novel and inventive**, as in the light of D1 and D4, it is not obvious to carry out the preparation of an isocyanate uretidine dione without using a dimerisation catalyst.

Use **Claims 20-25, and 31-33** in the light of D4 are **not inventive**. D4 uses a polyhydroxylated compound of formula I for preparing dimeric isocyanates, in other words characterised by uretidine dione functions. It is not clear which technical problem is solved in an unexpected manner by the distinctive features of the invention.

**5. Claim 26:**

D5 does not describe the percentage of biuret units in the dimeric isocyanate and aliphatic diisocyanate-based isocyanate-biuret composition (page 6, points 2-3, and page 8, lines 18-25).

The subject matter of **Claim 26 is novel** under the terms of PCT Article 33(2).

To establish the existence of an inventive step, the technical problem that is to be solved in an



unexpected way by this distinctive feature of the invention should be clearly shown.

6. **Claim 27-29:**

**The novelty and inventive step** of the subject matter of **Claims 27-29** are **recognised** (PCT Article 33(2) and 33(3)) and follow on directly from the subject matter of Claims 15-19.

7. **Claims 34-38:**

**The novelty and inventive step** of the subject matter of **Claim 34** are **recognised**, and follow directly on from the argument in point 6.

However, the **inventive step** for the subject matter of **Claims 35-38 cannot be recognised** at present in the light of the argument in point 5 relating to Claim 26.



**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. It should be noted that, as worded, Claim 29, page 55, is not clear and does not appear to follow on from Claims 27 (page 54) and 28 (page 56).
2. The subject of Claim 26, as worded, is confusing and is not supported by the description (page 21, lines 23-28) and Claim 27 as originally filed. It should be clearly shown that the percentage of biuret units relates to the composition of polyfunctional isocyanates (PCT Article 6).
3. The term "reduced viscosity" used in the claims is vague and should be made more explicit in order to clarify the scope of the claims (PCT Article 6).





# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

REC'D 25 NOV 1999

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>BET 98/0573</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° <b>PCT/FR98/01800</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>12/08/1998</b>	Date de priorité (jour/mois/année) <b>12/08/1997</b>
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB <b>C08G18/79</b>		
Déposant <b>RHODIA CHIMIE et al.</b>		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 15 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale <b>02/03/1999</b>	Date d'achèvement du présent rapport <b>23.11.99</b>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé <b>Scheuer, S</b> N° de téléphone +49 89 2399 8321 



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

D mande internationale n° PCT/FR98/01800

**I. Bas du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-44                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-38                      reçue(s) le                      21/10/1999    avec la lettre du                      11/10/1999

**Dessins, feuilles:**

1/1                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,    pages :  
☒ des revendications, n°s :                      39  
☐ des dessins,                      feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01800

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-38
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-19,27-30,34
	Non : Revendications 20-26,31-33,35-38
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-38
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

**voir feuille séparée**



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane, Becker/Braun (1983) / p.80 et p.82-84
- D2: EP-A-495307
- D3: Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane, Becker/Braun (1983) / p.19-20
- D4: US-546135
- D5: EP-A-206059

**1. Revendications 1-6:**

Aucun des documents du rapport de recherche ne divulgue un procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate à motif urétidine-dione à partir **d'isocyanates monomères de départ de type (cyclo)aliphatique**, c'est à dire dont la fonction isocyanate est portée par un carbone  $sp^3$ , et ceux en **l'absence de catalyseur de dimérisation**, à une température d'au moins 50°C pendant une durée de plus 24 heures.

D'autre part, il est connu que les isocyanates aliphatiques ne dimérisent pas entre eux en l'absence de catalyseur de dimérisation.

La **nouveauté et l'activité inventive** de l'objet des revendications 1-6 sont **reconnues** (Art.33(2) et 33(3) PCT).

**2. Revendications 7-8:**

D2 décrit une composition comprenant un diisocyanate aliphatique de départ et un catalyseur de trimérisation et en l'absence d'un catalyseur de dimérisation, le mélange





est chauffé à 50-60°C pendant 4 heures.

La différence entre l'invention et D2 (plus particulièrement exemple comparatif 1) réside dans la température de chauffage qui est d'au moins 80°C.

L'objet des **revendications 7 et 8** est **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT.

D2 résoud le même problème technique que l'invention à savoir fournir un procédé de préparation d'isocyanates dimères qui présentent une viscosité réduite et soit stables au cours du temps.

La différence réside dans la température de chauffage durant l'étape de dimérisation qui est supérieure à celle décrite dans D2 et celle-ci permet par rapport à D2 (plus particulièrement exemple comparatif 1) d'obtenir des compositions polyisocyanates de viscosité substantiellement plus faibles (voir exemples 4 et 5).

L'objet des **revendications 7 et 8** est **inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT.

### **3. Revendications 9-14:**

**La nouveauté et l'activité inventive** des revendications 9-14 découlent de celles des revendications 1-8, et sont de ce fait **reconnues**.

### **4. Revendications 15-19, 20-25 et 30-33:**

D4 décrit la préparation d'un prépolymère d'isocyanate-urétidine-dione par réaction avec par exemple du triméthylolpropane ou du pentaérythritol (col.4 lignes 50-55 et col.8 lignes 27-44) en présence de catalyseur de dimérisation.

L'objet **des revendications 15-19 et 30** est **nouveau et inventif**, car au vu de D1 et D4 il n'est pas évident de procéder à la préparation d'isocyanate-urétidine-dione en l'absence de catalyseur de dimérisation.

Les **revendications** d'utilisation **20-25 et 31-33** au vu de D4 ne sont **pas inventives**. D4 met en oeuvre un composé polyhydroxylé de formule I pour la préparation



d'isocyanates dimères en d'autres termes caractérisés par des fonctions urétidine diones. Il n'apparaît pas clairement quel problème technique objectif est résoud de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

**5. Revendication 26:**

D5 ne décrit pas le pourcentage de motifs biuret dans la composition d'isocyanate dimère et d'isocyanate-biuret à base de diisocyanate aliphatique (page 6 points 2-3 et page 8 lignes 18-25).

L'objet de la **revendication 26** est **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT.

Afin d'établir la présence d'une activité inventive, il devra apparaître clairement quel problème technique objectif est résoud de manière surprenante par cette caractéristique distinctive de l'invention.

**6. Revendication 27-29:**

La **nouveauté et l'activité inventive** de l'objet des **revendication 27-29** sont **reconnues** (Art.33(2) et 33(3) PCT) et découlent directement de l'objet des revendications 15-19.

**7. Revendication 34-38:**

La **nouveauté et l'activité inventive** de l'objet de la **revendication 34** sont **reconnues**, et découlent directement de l'argumentation sous 6.

Toutefois l'**activité inventive** de l'objet des **revendications 35-38** ne peut **pas être reconnue** pour le moment au vu de l'argumentation sous le point 5 relatif à la revendication 26.



**Concernant le point VIII****Observations relatives à la demande internationale**

1. Il est à noter que la revendication 29 page 55 telle que formulée n'est pas claire et ne semble pas en continuité avec les revendications 27 p. 54 et 28 p.56.
2. L'objet de la revendication 26 telle que formulée est confus et non supporté par la description page 21 lignes 23-28 et la revendication 27 déposée dans la version initiale. En effet il doit apparaître clairement que le pourcentage de motifs biuret est relatif à la composition d'isocyanates polyfonctionnels. (Art.6 PCT)
3. Le terme "de viscosité réduite" utilisé dans les revendications est vague et devrait être expliciter afin de rendre la portée des revendications plus claire (Art.6 PCT).



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>BET 98/0573</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 98/ 01800</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>12/08/1998</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>12/08/1997</b>
Déposant  <b>RHODIA CHIMIE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un **listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés** et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n°            ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01800

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 CIB 6 C08G18/79 C08G18/32 C08G18/42 C08G18/62

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A ✓	US 5 461 135 A (A.G.MALOFKY ET AL.) 24 octobre 1995  voir colonne 8, ligne 27 - ligne 39; revendications 1,5,9; exemples voir colonne 10, ligne 18 - ligne 58	1,5,9, 10,12, 15-23, 28,31, 33-39
A ✓	EP 0 481 318 A (BAYER AG) 22 avril 1992  voir colonne 4, ligne 54 - colonne 5, ligne 13; revendications 1,7,9 voir colonne 7, ligne 50 - colonne 8, ligne 22  --- -/--	1-4,10, 12, 15-24, 28-39

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Angiolini, D



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No

PCT/FR 98/01800

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A ✓	EP 0 780 417 A (HUELS AG) 25 juin 1997	15-23, 28,31, 34-36, 38,39
	voir revendications 1,3,4,13,19,26 ---	
A ✓	EP 0 615 993 A (BASF AG) 21 septembre 1994	1,5,8, 15,16, 19-21, 24, 26-32, 35,36
	voir page 2, ligne 22 - page 3, ligne 26; revendication 1 -----	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01800

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5461135	A	24-10-1995	AU 3546795 A	09-04-1996
			CA 2200567 A	28-03-1996
			EP 0782592 A	09-07-1997
			JP 10506660 T	30-06-1998
			WO 9609333 A	28-03-1996
-----				
EP 481318	A	22-04-1992	DE 4033288 A	23-04-1992
			CA 2053563 A	20-04-1992
			DE 59105657 D	13-07-1995
			ES 2074198 T	01-09-1995
			JP 4305566 A	28-10-1992
			US 5237058 A	17-08-1993
-----				
EP 780417	A	25-06-1997	DE 19547878 A	26-06-1997
			CA 2186715 A	22-06-1997
			JP 9183827 A	15-07-1997
-----				
EP 615993	A	21-09-1994	DE 4308332 A	22-09-1994
			CA 2119080 A	17-09-1994
			ZA 9401799 A	15-09-1995
-----				

